

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PN - WO9310566 A 19930527  
 PD - 1993-05-27  
 PR - JP19920075874 19920228; JP19910329675 19911120;  
 JP19910329676 19911120  
 OPD - 1991-11-20  
 TI - CARBON-BASED MATERIAL  
 IN - MIYASHITA KOUICHI (JP) DEMACHI ATSUSHI (JP) SATOU KENJI  
 (JP); NOGUCHI MINORU (JP) OKI NAOHIKO (JP)  
 PA - HONDA MOTOR CO LTD (JP)  
 ICO - T01M6/16 (N)  
 EC - C04B35/524 (N); H01M4/00 (N); H01M4/58E2 (N)  
 IC - C01B31/00 ; H01M4/58  
 CT - JP58093176 A [X]; JP61277164 A [X]; JP61163562 A [Y];  
 JP58209864 A [A]

CTNP- [ ] See also references of EPA0567658

© WPI / DERWENT

TI - Material with properties of polymer and carbon@ - obtd. by  
 heat-treating polymer e.g. polyphenylene, useful for electrode,  
 semiconductor activated carbon etc,  
 PR - JP19920075874 19920228; JP19910329675  
 19911120; JP19910329676 19911120  
 PN - WO9310566 A1 19930527 DW199322 H01M4/58 000pp  
 - EP0567658 A1 19931103 DW199344 H01M4/58 Eng 040pp  
 - JP5508802T T 19931104 DW199349 H01M4/58 000pp  
 - EP0567658 A4 19940525 DW199531 H01M4/58 000pp  
 - JP2561620B2 B2 19961211 DW199703 H01M4/58 016pp  
 - US5591545 A 19970107 DW199708 H01M4/58 031pp  
 - EP0567658 B1 19980311 DW199814 H01M4/58 Eng 037pp  
 - DE69224739E E 19980416 DW199821 H01M4/58 000pp  
 PA - (HOND ) HONDA GIKEN KOGYO KK  
 IC - C01B31/00 ; H01M4/58  
 IN - DEMACHI A; MIYASHITA K; NOGUCHI M; OKI N; SATOU K; SATO K  
 AB - WO9310566 A carbon based material is produced by heat treating  
 an organic polymer at 500-1500 deg.C in an inert gas atmosphere.  
 It has the properties of both a carbon and an organic material.  
 - The organic polymer is a non-hetero cyclic polymer, which is  
 preferably polyphenylene. The properties of the carbon based

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

material satisfy the following conditions. (1) The true density is 1.3-2.1 g/cm<sup>3</sup>. (2) The atomic ratio of H/C is 0.05-0.6. (3) The material has an amorphous structure with the X-ray diffraction spectrum having no specific peak. (4) The Raman spectrum of the material excited by a 5145 Angstroms Ar ion laser beam has peaks at 1350 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> and a clear peak at 2700 cm<sup>-1</sup>. (5) The NMR spectrum has a peak at 120-130 ppm which is assigned to an aromatic ring. (6) The material is electroconductive and has a specific resistance at room temp. of 0.001-10,000 ohm cm.

- USE/ADVANTAGE - A secondary battery employing the carbon based material as electrode has a high capacity and excellent cyclic stability. The material is useful for electrodes, semiconductors, capacitors, activated carbons, etc. The method of producing this carbon based material involves heat-treatment at a temp. lower than that of conventional methods.

- G(Dwg.4/3)

EPAB - EP-567658 Carbon based material is produced by heat treating an organic polymer at 500-1500 deg.C in an inert gas atmosphere. It has the properties of both carbon and organic material.

- The organic polymer is a non-heterocyclic polymer, which is preferably polyphenylene. The properties of the carbon based material satisfy the following conditions. (1) The true density is 1.3-2.1 g/cm<sup>3</sup>. (2) The atomic ratio of H/C is 0.05-0.6. (3) The material has an amorphous structure with the X-ray diffraction spectrum having no specific peak. (4) The Raman spectrum of the material excited by a 5145 Angstroms Ar ion laser beam has peaks at 1350 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> and a clear peak at 2700 cm<sup>-1</sup>. (5) The NMR spectrum has a peak at 120-130 ppm which is assigned to an aromatic ring. (6) The material is electroconductive and has a specific resistance at room temp. of 0.001-10,000 ohm cm.

- USE/ADVANTAGE - A sec. battery employing the carbon based material as electrode has a high capacity and excellent cyclic stability. The material is useful for electrodes, semiconductors, capacitors, activated carbons, etc. The method of producing this carbon based material involves heat-treatment at a temp. lower than that of conventional methods.

- (Dwg.1/36)

- EP-567658 A carbon based material is produced by heat treating an organic polymer at 500-1500 deg.C in an inert gas atmosphere. It has the properties of both a carbon and an organic material.

- The organic polymer is a non-hetero cyclic polymer, which is preferably polyphenylene. The properties of the carbon based material satisfy the following conditions. (1) The true density is 1.3-2.1 g/cm<sup>3</sup>. (2) The atomic ratio of H/C is 0.05-0.6. (3) The mat

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

erial has an amorphous structure with the X-ray diffraction spectrum having no specific peak. (4) The Raman spectrum of the material excited by a 5145 Angstroms Ar ion laser beam has peaks at 1350 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> and a clear peak at 2700 cm<sup>-1</sup>. (5) The NMR spectrum has a peak at 120-130 ppm which is assigned to an aromatic ring. (6) The material is electroconductive and has a specific resistance at room temp. of 0.001-10,000 ohm cm.

- USE/ADVANTAGE - A secondary battery employing the carbon based material as electrode has a high capacity and excellent cyclic stability. The material is useful for electrodes, semiconductors, capacitors, activated carbons, etc. The method of producing this carbon based material involves heat-treatment at a temp. lower than that of conventional methods.

- G(Dwg.1/31)

USAB - US5591545 A primarily amorphous carbon material obtd. by heat-treating an organic, non-heterocyclic polymer compound under an inert gas atmosphere at a temp. of 500deg. to 1500deg. C., where the amorphous carbon material (1) has a hydrogen/carbon atomic ratio from 0.15 to 0.40, (2) a density from 1.3 to 2.1 g/cm<sup>3</sup>, (3) an amorphous structure, (4) exhibits peaks in the vicinity of 1350 cm<sup>-1</sup> and 1600 cm<sup>-1</sup> and no clear peak in the vicinity of 2700 cm<sup>-1</sup> in a Raman spectrum analysis using an argon ion laser beam having a wavelength of 5,145 Angstrom, (5) exhibits a peak in the vicinity of 120 to 130 ppm, in NMR analysis, arising from aromatic cyclocondensation, and (6) has electrical conductivity, with a resistivity of 10<sup>-3</sup> to 10<sup>4</sup> ohm-cm at room temp..

- (Dwg.16/31)

OPD - 1991-11-20

CT - JP58093176;JP58209864;JP61163562;JP61277164;US4615959  
cat. X

DN - JP US

DS - AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE

AN - 1993-182781 [31]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



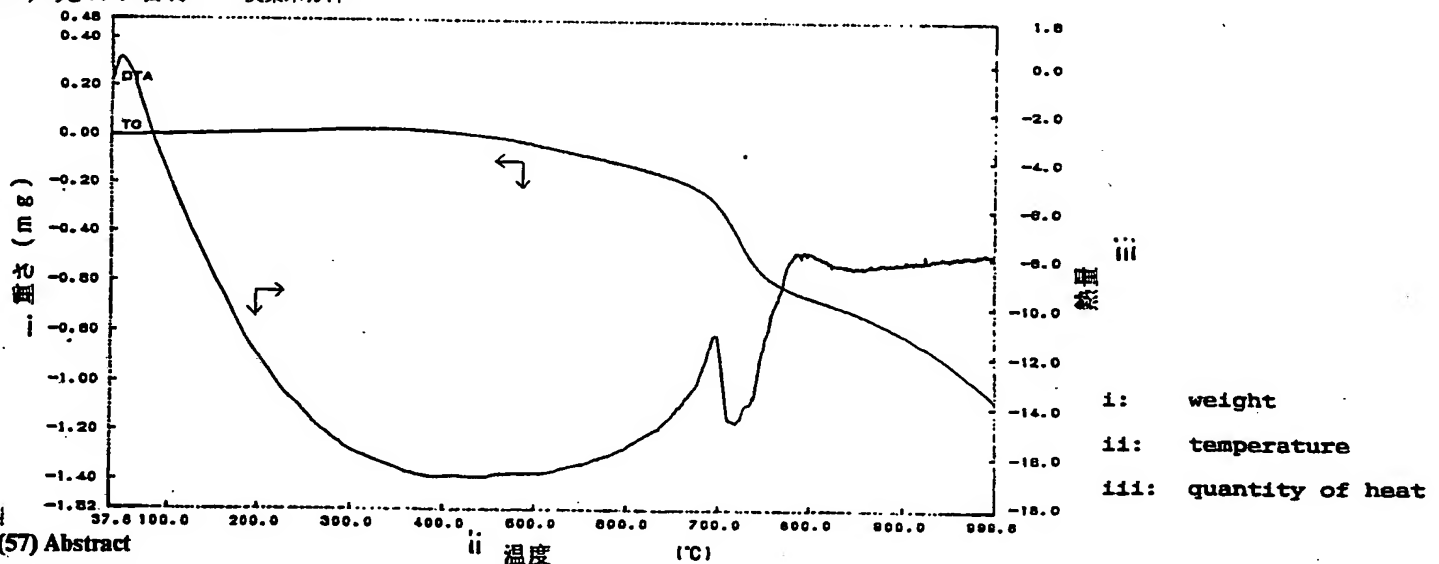


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01M 4/58, C01B 31/00		A1	(11) 国際公開番号 WO 93/10566
			(43) 国際公開日 1993年5月27日 (27.05.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01475		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.	
(22) 国際出願日 1992年11月11日 (11. 11. 92)			
(30) 優先権データ 特願平3/329675 1991年11月20日 (20. 11. 91) JP 特願平3/329676 1991年11月20日 (20. 11. 91) JP 特願平4/75874 1992年2月28日 (28. 02. 92) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP) 〒107 東京都港区南青山2丁目1番1号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 宮下公一 (MIYASHITA, Kouichi) [JP/JP] 出町 教 (DEMAOHI, Atsushi) [JP/JP] 佐藤健児 (SATOU, Kenji) [JP/JP] 野口 実 (NOGUOHI, Minoru) [JP/JP] 沖 尚彦 (OKI, Naohiko) [JP/JP] 〒351 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 白井重隆 (SHIRAI, Shigetaka) 〒105 東京都港区虎の門一丁目25番11号 進藤ビル Tokyo, (JP)			

(54) Title : CARBON-BASED MATERIAL

(54) 発明の名称 炭素系材料



(57) Abstract

A carbon-based material, which is obtained by heat-treating an organic polymer such as polyparaphenylene in an inert gas atmosphere such as argon at 500-1500 °C, preferably, at a temperature above its carbonization temperature (in a range from the carbonization temperature to a temperature about 300 °C higher than it), and which has the properties of a carbon material and an organic material. By using electrodes obtained from this carbon-based material in an intermediate state between graphite and amorphous graphite, a secondary battery which has a high capacity and an excellent cycle stability, and which is resistant to charging and discharging in high current densities can be obtained.

(57) 要約

ポリパラフェニレンのような有機高分子化合物を、アルゴンのような不活性ガス雰囲気中で500～1,500℃、好ましくは炭化温度付近（炭化温度から炭化温度+300℃程度の範囲）の温度で熱処理して、炭素物質と有機物質の性質を併せ持った炭素系材料を得る。

この炭素系材料は、グラファイトとアモルファスの中間の状態で、この炭素系材料から得られた電極を用いることにより、高容量でサイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電に耐え得る二次電池を得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT オーストリア  
AU オーストラリア  
BB バルバードス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ共和国  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コート・ジボアール  
CM カメルーン  
CS チェッコスロヴァキア  
CZ チェッコ共和国  
DE ドイツ  
DK デンマーク  
FI フィンランド  
ES スペイン

FR フランス  
GA ガボン  
GB イギリス  
GN ギニア  
GR ギリシャ  
HU ハンガリー  
IE アイルランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KP 朝鮮民主主義人民共和国  
KR 大韓民国  
KZ カザフスタン  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリランカ  
LU ルクセンブルグ  
MC モナコ  
MG マダガスカル  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア

MW マラウイ  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
NZ ニュージーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア  
RU ロシア連邦  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SK スロヴァキア共和国  
SN セネガル  
SU ソビエト連邦  
TD チャド  
TG トーゴ  
UA ウクライナ  
US 米国  
VN ヴェトナム

## 明 細 書

## 炭素系材料およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、炭素系材料、特に二次電池用電極材料、さらに詳細には非水電解液二次電池用電極材料に有用な炭素系材料、およびその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、電子機器の小型化が進み、これに伴い電池の高エネルギー密度化が求められ、種々の非水電解液電池が提案されている。

例えば、従来より非水電解液電池用負極として、主に一次電池用に金属リチウムが知られており、またアルミニウム／リチウム合金に代表されるリチウム合金、炭素負極なども知られている。

しかしながら、金属リチウムは、二次電池の負極として用いた場合、デンドライトの生成などに起因してサイクル安定性に劣ることが知られている。

また、アルミニウム／リチウム合金に代表されるリチウム合金負極も、金属リチウムよりはサイクル安定性の向上はみられるものの、リチウム電池の性能を十分に引き出すとはいえない。

このような問題を解決するため、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易にできることを利用した炭素負極を用いることも提案されている。このような炭素負極としては、多種、多様なものがあり、例えば結晶セルロースをチッ素ガス流下、1, 800℃で焼成して得られる炭素物質（特開平3-176963号公報）、石炭ピッチあるいは石油ピ

ッチを不活性雰囲気中で2,500℃以上で黒鉛化処理したもの（特開平2-82466号公報）、2,000℃を超える高温で処理されたグラファイト化の進んだものなどが用いられ、金属リチウム、リチウム合金と比較して容量の低下はあるが、サイクル安定性のあるものが得られている。しかしながら、このような負極でも、高電流密度での充放電においては十分なサイクル安定性は得られていない。

このように、リチウム電池の負極として、金属リチウムを用いた場合、充放電にともないデンドライトが生成し、劣化の原因となるばかりでなく、水分との接触により激しい反応を起こし、劣化の可能性が増大するという問題がある。また、リチウム合金も、金属リチウムに較べ安定性はあるものの、充分とはいえない。

一方、炭素負極は、金属リチウムやリチウム合金に較べ、充電状態、すなわち炭素にリチウムがインターカレーションされた状態においても、水との反応が十分に穏やかで、充放電にともなうデンドライトの形成もほとんどみられず優れたものである。しかしながら、炭素の種類によっては、充放電のほとんどできないものや、理論容量（充電時に $LiC_6$ の状態を最大容量と仮定）と比較して容量が極端に低いものが多い。

また、初期容量は比較的大きくても、充放電を繰り返すことで劣化し、急激に容量が低下したり、また比較的容量の大きい炭素負極においても、高電流密度で充放電を繰り返すと劣化が激しく、二次電池としての性能を満足し得ないなど、従来の炭素負極では満足すべき性能の負極は得られていない。

また、炭素電極用の炭素を製造するには、2,000℃以上の高温での熱処理が必要であり、より低温で簡便に製造できる方法が望まれている。

以上のように、炭素は、二次電池用電極材料として最適であるとされ

るようになったが、他に半導体、キャパシター、活性炭などにも利用でき、その用途が広がっている。

本発明は、以上のような従来の技術的課題を背景になされたものであり、電極材料、キャパシター、活性炭などに有用であり、特に高容量でサイクル安定性に優れ、高出力（高電流密度）の充放電にも対応できる二次電池用電極材料に有用な炭素系材料、およびそのような炭素系材料を高温での熱処理をせず、比較的低温（1,500℃以下）で得ることのできる炭素系材料の製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明は、有機高分子化合物を不活性ガス雰囲気下、500～1,500℃で熱処理して得られる、炭素物質と有機物質の性質を併せ持つことを特徴とする炭素系材料およびその製造方法を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の炭素系材料をリチウム電池用電極材料に用いたリチウム二次電池の一部断面図を含む正面図である。

図2は、実施例1におけるリチウム電池の充放電曲線を示すグラフである。

図3は、実施例1におけるリチウム電池のサイクル特性を示すグラフである。

図4は、実施例1における炭素系材料のTG、DTAの結果を示すグラフである。

図5は、実施例1で得られた炭素系材料のX線回折パターンである。

図6は、実施例2におけるリチウム電池のサイクル特性を示すグラフ

である。

図 7 は、比較例 1 におけるリチウム電池の充放電曲線を示すグラフである。

図 8 は、比較例 1 におけるリチウム電池のサイクル特性を示すグラフである。

図 9 は、比較例 1 における市販の負極カーボンの X 線回折パターンである。

図 10 は、実施例 3 および実施例 7 で得られた炭素系材料の X 線回折パターンである。

図 11 は、実施例 3 の性能評価における充放電曲線を示すグラフである。

図 12 は、実施例 3 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

図 13 は、比較例 2 の性能評価における充放電曲線を示すグラフである。

図 14 は、実施例 7 で得られた炭素系材料のレーザーラマンスペクトグラムである。

図 15 は、実施例 7 で得られた炭素系材料の NMR スペクトルである。

図 16 は、サイクル安定性を評価するための評価セルの構成図である。

図 17 は、実施例 7 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

図 18 は、実施例 7 の性能評価における充放電特性を示すグラフである。

図 19 は、実施例 8 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

図 20 は、実施例 9 で得られた電極材料のサイクル安定性を示すグラ

フである。

図 2 1 は、比較例 1 2 で得られた炭素系材料の X 線回折パターンである。

図 2 2 は、比較例 1 2 で得られた粉末のレーザーラマンスペクトラムである。

図 2 3 は、比較例 1 2 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

図 2 4 は、実施例 1 0 で得られた炭素系材料の X 線回折パターンである。

図 2 5 は、実施例 1 0 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

図 2 6 は、実施例 1 1 の性能評価における電位と充放電時間との関係を示すグラフである。

図 2 7 は、実施例 1 2 で得られた炭素系材料の X 線回折パターンである。

図 2 8 は、実施例 1 2 で得られた炭素系材料のレーザーラマンスペクトラムである。

図 2 9 は、実施例 1 2 で得られた炭素系材料の NMR スペクトルである。

図 3 0 は、実施例 1 2 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

図 3 1 は、実施例 1 3 の性能評価におけるサイクル安定性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

炭素は、その出発原料や製造方法によって、その物性や結晶構造が異

なり、二次電池用電極として用いた場合にも、性能に大きな差異が生ずる。

本発明は、有機高分子化合物を従来ほど高温でなく500～1,500℃で熱処理することにより、簡便に、特に高性能の二次電池用電極材料に有用な炭素系材料を得ることができるものである。

本発明において、熱処理の温度は500～1,500℃であり、500℃未満では炭化が進まず、一方1,500℃を超えるとグラファイト化が進みすぎるので電池としての容量の低下をもたらしてしまうことになる。有機高分子化合物を500～1,500℃で熱処理することにより、X線回折パターンによると一部グラファイト化されたアモルファス状態の炭素が得られ、この状態では有機成分、すなわち出発原料中に含まれる炭素以外の元素（通常の場合は水素）が残存しているが、これがリチウム電池用電極材料用として最適なのである。

このようにして得られる本発明の炭素系材料は、下記①～⑥の条件を満たし、炭素物質と有機物質の性質を併せ持つ。

①真密度が1.3～2.1 g/cm<sup>3</sup>。

②水素／炭素（H／C）原子比が0.05～0.6。

③X線広角回折法により特定な回折ピークを示さないアモルファス構造を有する。

④波長5,145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1,350 cm<sup>-1</sup>および1,600 cm<sup>-1</sup>付近にピークを示し、かつ2,700 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭なピークを示さない。

⑤NMR分析において、芳香族の縮環由来の120～130 ppm付近にピークを示す。

⑥導電性を有し、室温での抵抗率が10<sup>-3</sup>～10<sup>4</sup> Ω cmである。

本発明の炭素系材料において、真密度は1.3～2.1 g/cm<sup>3</sup>、



好ましくは $1.9 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であり、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 未満では放電容量が低下し、一方 $2.1 \text{ g/cm}^3$ を超えるとサイクル安定性が低下する。ここで、真密度とは、多孔質固体の空隙部を除いた部分の密度である。

また、本発明の炭素系材料は、水素／炭素（H／C）原子比が $0.05 \sim 0.6$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.40$ である。水素／炭素（H／C）原子比が $0.05$ 未満では、グラファイト構造が発達し、充放電にともなうリチウムのドーピング脱ドーピング反応時の結晶の膨張収縮により結晶構造が破壊され、サイクル安定性が低下し、一方 $0.6$ を超えると放電容量が著しく低下する。

さらに、本発明の炭素系材料は、X線広角回折により特定の回折ピークを示さないものである。特定の回折ピークを示すものは、アモルファス構造でなく、グラファイト構造が発達しているために、サイクル安定性が低下してしまう。

さらに、本発明の炭素系材料は、波長 $5.145 \text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1,350 \text{ cm}^{-1}$ および $1,600 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを示し、かつ $2,700 \text{ cm}^{-1}$ 付近に明瞭なピークを示さないものである。グラファイトの場合、

$1,580 \text{ cm}^{-1}$ 前後と $2,700 \text{ cm}^{-1}$ 前後にシャープなピークがあり、このようなものではグラファイトであるためにやはりサイクル安定性が低下してしまう。本発明の炭素系材料においては、グラファイト層の広がり、重なりをあまり発達させず、a軸方向の結晶子の大きさは $2.5 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。このようにすれば、グラファイト構造が小さいため、構造破壊が生じ難く、サイクル特性が改善されるのである。

さらに、本発明の炭素系材料は、NMR分析においては、CPMAS

法による $^{13}\text{C}$  NMR ; アダマンタンの高磁場側のピークをを29.5 ppmとする外部標準としたとき、芳香族の縮環由来の120~130 ppm付近にピークを有する。

さらに、本発明の炭素系材料は、導電性を有し、室温での抵抗率が $10^{-3} \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ である。抵抗率がこの範囲にある炭素系材料は炭素化が十分に進行しておらず出発原料である有機物の性質が残っており、これが充放電にともなうリチウムのドーピング、脱ドーピング反応時の結晶の膨張収縮を吸収できる性質を持っており、これにより、その構造が破壊されない。抵抗率が $10^{-3} \Omega \text{cm}$ より小さくなると黒鉛構造が発達し充放電に伴うリチウムのドーピング、脱ドーピング反応時の結晶の膨張収縮によってその構造が破壊され、サイクル安定性が悪くなる。一方、抵抗率が $10^4 \Omega \text{cm}$ より大きくなると充放電反応時の分極が大きくなる。好ましくは $0.1 \sim 10^3 \Omega \text{cm}$ である。

以上のような①~⑥の条件を満たす本発明の炭素系材料は、耐蝕性、多孔性で高表面積、微粒性で潤滑性を有するという炭素系材料の特徴のいくつかも有しており、充放電にともなうリチウムのドーピング脱ドーピング反応が可能であるという炭素物質としての特徴と、それにとともなう結晶の膨張収縮を吸収できる有機物質の性質を併せ持った物質であり、サイクル安定性に優れ放電容量も大きく優れたものである。

次に、本発明の炭素系材料を製造する方法について説明する。本発明の炭素系材料は、有機高分子化合物を、通常、アルゴン、ヘリウム、チン素などの不活性ガス流下で500~1,500℃、好ましくは該有機高分子化合物の炭化温度付近で熱処理する。炭化温度とは、出発原料の有機高分子化合物から水素などの脱離が起こる温度であり、TG（熱重量測定）、DTA（示差熱分析）により測定される。この熱処理温度は、出発原料によって異なり、最適な熱処理温度も異なるが、炭化温度から

炭化温度 + 300℃程度の範囲が好ましく、通常、600～1,000℃位であり、さらに好ましくは600～800℃である。

加熱時間は、0～5時間、好ましくは0～2時間が適当である。ここで、加熱時間とは、設定温度、すなわち熱処理温度到達後の時間であり、この時間が0でも、電極材料としての性能に大きな影響はない。

この具体的な熱処理方法としては、熱分析において出発原料の重量減少開始温度、すなわち炭化温度までの昇温速度は任意の値でよく、重量減少開始温度から最高到達温度までは、通常、6℃/時間～300℃/時間の昇温速度で、好ましくは20℃/時間～200℃/時間の昇温速度で昇温する。より好ましくは、20℃/時間～100℃/時間である。

ここで、最高到達温度とは、重量減少開始温度から重量減少終了温度までの間に減少した重量を100とした場合、10～90減少する温度をいう。

このような熱処理の具体的方法をポリパラフェニレンを例にして説明する。すなわち、室温から500℃までの昇温はどのような昇温速度でもよく、これから得られる炭素系材料の電極材料としての性能に影響することはない。500℃からは、一定の昇温速度で行うのがよく、6℃/時間～300℃/時間が適当であり、好ましくは24℃/時間～120℃/時間、さらに好ましくは30℃/時間～60℃/時間である。

また、熱処理温度は、上記のように、500～1,500℃であるが、好ましくは600～1,200℃、さらに好ましくは700～1,000℃である。

熱処理は、アルゴン、ヘリウム、チッ素などの不活性ガス中で行われ、この不活性ガスは、昇温速度のコントロールに影響を与えない範囲の流量で流されていればよい。

また、冷却は、不活性ガスフロー中で自然冷却にて室温まで戻せばよ

い。そして、後処理としての熱処理、表面改質などの処理は必要ない。

ここで、出発原料となる有機化合物としては、その分子構造、その物性より、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリベンジル、ポリアミドイミド、フェノール樹脂などの耐熱性有機高分子化合物が好ましい。これらの有機高分子化合物のうち、共役高分子構造の発達したノンヘテロサイクリックポリマーが特に好ましい。このようなものとしては、ポリ(p-フェニレン)(P. P. P)、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(p-フェニレンキシレン)(PPX)などの直線型ポリマーが特に優れたものである。中でも、P. P. Pが好ましいが、PPV、PPXなども分子中に脂肪族炭素をっており、該脂肪族炭素が熱処理した後に縮合6員環と縮合6員環をを結合し、これによってドーブ、脱ドーブの際の応力を緩和するのでサイクル特性が改善されるので好ましい。

このようにして得られる熱処理物は、通常、粉体または固体であり、これを機械的に粉碎し、特に電極材料として有用な優れた炭素系材料を得ることができる。

この炭素系材料には、導電フィラーを添加することもできる。本発明の炭素系材料は、炭素物質と有機物質の性質を併せっており、電極としての抵抗が比較的大きい。すなわち、本発明の炭素系材料は、グラファイト構造が発達した炭素電極に較べ、急速充放電特性に優れるが、さらに高い割合で充放電を行うとすれば、電極の電気抵抗が大きいと、急速充電あるいは高率放電を行った場合、電子が電極内をスムーズに移動できず充電あるいは放電容量が低下してしまう。そこで、導電フィラーを添加することによって、電極の電気抵抗を低減することができ、さらに急速充電、高率放電が可能となる。この導電フィラーとしては、金属の粉末あるいはメッシュでも構わないが、例えば気相成長法炭素繊維の

ようなりチウムイオン吸放出能力を有する導電フィラーが好ましい。

リチウムイオン吸放出能力を有する導電フィラーを用いると、導電フィラーを添加したことによる重量当たりの充放電容量の低下を最小限に抑えることができる。導電フィラーの抵抗率は、 $2.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$   $\sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  (室温) の範囲にあり、本発明の炭素系材料より低いことが好ましい。導電フィラーの添加量は、炭素系材料 100 重量部に対し、1 ~ 30 重量部が好ましい。

本発明の炭素系材料を用いて電極を作製する場合、該炭素系材料の粒径は必ずしも制限されるものではないが、平均粒径が  $5 \mu \text{ m}$  以下のものを用いることにより高性能の電極を作ることができる。この場合、これらの粉末に、ポリエチレン粉末などのバインダーを添加混合し、ロールで圧延し、電極を作ることができる。バインダーの配合量は、炭素系材料 100 重量部に対して 2 ~ 30 重量部、好ましくは 5 ~ 20 重量部である。

ここで、バインダーとしては、有機、無機いずれのバインダーも使用することができる。有機バインダーとしては、前記ポリチレンのほかに、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルなどの多くのバインダーを使用することができる。

また、石油ピッチ、石炭ピッチをバインダーとすることもでき、この場合はこれらの炭化温度付近での熱処理が必要となる。

また、無機バインダーとしては、ケイ素ガラスなどのケイ素系バインダーが使用できるが、この場合もバインダーとしての性能を発揮させるために融点を超えた温度での熱処理が必要である。

この場合、出発物質である有機化合物とこれらのバインダーを混合して成形し、前記のように熱処理することにより、直接、電極体を得ることができる。この場合、電極体の形状変化に注意する必要があるが、リ

チウム電池用の電極としての性能は、本発明の炭素系材料とポリエチレンとを圧粉成形したものと同等である。

このようにして得られる電極体は、これにリチウムまたはリチウムを主体とするアルカリ金属を担持させて、リチウム電池用電極とすることができる。

担持させる方法としては、リチウム箔を接触させ熱拡散させたり、リチウム塩溶液中で電気化学的にリチウムをドーブさせたり、あるいは溶融リチウムに浸漬させ炭素中にリチウムを拡散させるなど、従来より行われているどのような方法でもよい。

本発明の炭素系材料は、リチウム電池の負極として広範囲に使用でき、各種の正極、例えば二酸化マンガン、五酸化バナジウムなどの酸化物やポリピロールなどの有機高分子を用いた正極などと組み合わせて使用することができる。

また、負極ばかりでなく、同様にして各種の負極、例えば本発明の炭素系材料より低い電位を有するLi金属、Li合金、Li-GICなどの電極材料などと組み合わせて正極としても使用できる。

本発明の炭素系材料を電極材料に用いた電池に使用する非水系の電解質としては、正極材料および負極材料に対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質と電気化学反応をするために移動できる非水物質であればどのようなものでも使用でき、特にカチオンとアニオンの組み合わせよりなる化合物であって、カチオンとしては $\text{Li}^+$ 、またアニオンの例としては $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ のようなVa族元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-$ 、 $\text{I}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ のようなハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$ のような過塩素酸アニオン、 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SCN}^-$ などのアニオンを有する化合物を挙げることができるが、必ずしもこれらのアニオンに限定されるもので

はない。

このようなカチオン、アニオンを持つ電解質の具体例としては、  
 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、  
 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、  
 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などが挙げられる。これらのうちでは、  
特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、  
 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  が好ましい。

なお、非水系の電解質は、通常、溶媒に溶解された状態で使用され、  
この場合、溶媒は特に限定されないが、比較的極性の大きい溶媒が良好  
に用いられる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボ  
ネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキ  
ソラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチ  
ルエーテルなどのグライム類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、  
トリエチルホスフェートなどのリン酸エステル類、ホウ酸トリエチルな  
どのホウ酸エステル類、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどのイオ  
ウ化合物、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、  
ジメチルアセトアミドなどのアミド類、硫酸ジメチル、ニトロメタン、  
ニトロベンゼン、ジクロロエタンなどの1種または2種以上の混合物を  
挙げるができる。これらのうちでは、特にプロピレンカーボネート、  
エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、  
2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジオ  
キソランおよびγ-ブチロラクトンから選ばれた1種または2種以上の  
混合物が好適である。

さらに、この非水電解質としては、上記非水電解質を、例えばポリエ  
チレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサ  
イドのイソシアネート架橋体、エチレンオキサイドオリゴマーを側鎖に持

つホスファゼンポリマーなどの重合体に含浸させた有機固体電解質、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiBCl}_4$ などの無機イオン誘導体、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などのリチウムガラスなどの無機固体電解質を用いることもできる。

本発明の炭素系材料を電極材料として使用したリチウム二次電池を図面を参照してさらに詳細に説明する。

すなわち、本発明の炭素系材料を負極に使用したリチウム二次電池は、図1に示すように開口部10aが負極蓋板20で密閉されたボタン形の正極ケース10内を微細孔を有するセパレータ30で区画し、区画された正極側空間内に正極集電体40を正極ケース10側に配置した正極50が収納される一方、負極側空間内に負極集電体60を負極蓋板20側に配置した負極70が収納されたものである。

なお、セパレータ30としては、多孔質で電解液を通したり含んだりすることのできる、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンやポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布、織布および編布などを使用することができる。また、正極50に用いられる正極材料としては、リチウム含有五酸化バナジウム、リチウム含有二酸化マンガンなどの焼成体粒子を使用することができる。

なお、符号80は、正極ケース10の内周面に周設されて負極蓋板20を絶縁支持するポリエチレン製の絶縁パッキンである。

本発明の炭素系材料は、炭素物質と有機物質が混在しており、炭素物質と有機物質の性質を併せ持っている。そこで、炭素物質の特性として、充放電にともなうリチウムのドーブ脱ドーブ反応が可能であり、そのうえ有機物質の性質として、リチウムのドーブ脱ドーブにともなう結晶の膨張収縮を吸収できる性質も持っており、これによりサイクル安定性に優れ、放電容量も大きく優れたものとなるのである。



また、この炭素物質と有機物質の混在した炭素系材料（実施例 1）の X 線回折パターンを図 5 に示したが、縮合芳香族 6 員環に起因するピークのショルダーはみられるものの、回折ピークはみられず結晶化は進んでおらず、アモルファス構造を持つ。本発明の炭素系材料は、比較的低温で熱処理されるので、しっかりしたグラファイト構造をもたず、一次的グラファイト類似構造をもち、グラファイトと有機物の中間にある。

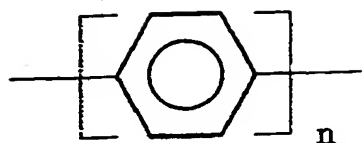
このように、本発明の炭素系材料は、ほとんどグラファイト構造が発達しておらず、リチウムがグラファイトの層間に拡散するグラファイト構造が非常に小さいため、リチウムの拡散速度が非常に速く、また溶液とグラファイト構造との接触界面の面積が大きいため、高電流密度での充放電に対応できるものと考えられる。一方、グラファイト化がすすむと、層間へのリチウムのインターカレーションは行われるものの、バルクへのリチウムの拡散速度が制限され、高電流密度（高パワー）の充放電に対応できなくなるものと考えられる。また、本発明の炭素系材料は、炭素中に適度のグラファイトが存在するので、これにより、導電性が上がり、電極としての性能を高める作用があるものと推察される。

従って、本発明の有機物質と炭素物質の性質を併せ持つ炭素系材料を、二次電池、特にリチウム電池の電極材料として用いることにより、高容量でかつ充放電におけるサイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電に耐え得るリチウム電池用電極を得ることができる。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

下記一般式 (I) で表されるポリ (p-フェニレン) (P. P. P) をアルゴン雰囲気中で 700℃ で熱処理して、炭素成分約 98 重量%、有機成分 (H) 約 1.5 重量% の割合で混在する炭素系材料を得た。



..... (I)

(式中、 $n$  は重合度を示す。)

これに、バインダーとしてテフロン（デュポン社製、ポリテトラフルオロエチレン）の粉末を10重量%となるように加えて、圧粉成形し負極を製造した。

作製した電極を負極とし、対極にリチウム箔を用い、またPC（プロピレンカーボネート）とDME（ジメトキシエタン）を体積比で1:1とした混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を1モル/lで溶解したものを電解液として用い、図1に示す電池を作製し、性能を評価した。

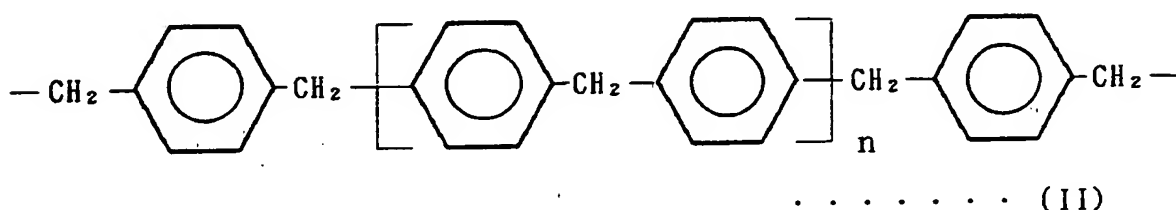
この充放電曲線を図2に、サイクル特性を図3に示す。初期容量が $350 \text{ Ah/kg}$ を超える値を示し、またサイクル特性も徐々に低下はするものの安定していた。この低下の原因は、対極に用いたリチウム箔側での副反応生成物によるものと考えられる〔HPLC（液体クロマトグラフィー）分析により、電解質溶液中で副反応生成物の存在を確認した〕。以上のように、有機高分子化合物の炭化温度付近で熱処理した炭素系材料により、高容量、高出力で安定性の高いリチウム電池用負極を製造することができる。

なお、図4にTG、DTAの結果を示す。この結果より、 $700^\circ\text{C}$ 前後で熱処理することで、目的とする成分と有機成分の混在した負極材料として有用な炭素系材料が得られることが分かる。

また、図5には、熱処理して得られた本発明の炭素系材料のX線回折パターンを示す。得られた炭素系材料は、非晶質に近く、炭素がしっかりした結晶構造を示していないことが分かる。

## 実施例2

下記一般式 (II) に表されるポリ (p-フェニレンキシレン) を、  
P、P、P に代えて用いた以外は、実施例 1 と同様にして実験した。



(式中、n は重合度を示す。)

充放電曲線は、実施例 1 の図 2 と同様であった。また、サイクル特性は、図 6 に示すとおりであった。

#### 比較例 1

市販のリチウム電池用負極カーボンを負極に用いた以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し、性能を評価した。

充放電曲線を図 7 に、サイクル特性を図 8 に示す。実施例 1 ~ 2 と比較して容量、サイクル安定性ともに低いことが分かる。

なお、図 9 にこの比較例に用いた負極カーボンの X 線回折パターンを示す。この炭素は、グラファイトの結晶構造を持っていることが分かる。

#### 実施例 3

ベンゼンを出発原料として合成した前記一般式 (I) で表されるポリパラフェニレンをアルゴン雰囲気中で熱処理して炭素系材料を得た。

この熱処理は、室温から 500℃まで 1 時間かけて昇温し、500 ~ 700℃までは 5 時間かけて昇温し、700℃での保持時間は 0 分で、アルゴンフロー中に放置して自然冷却した。このようにして製造した炭素系材料の X 線回折パターンを図 10 に示す。

このようにして得られた炭素系材料にバインダーとしてテフロン (デュポン社製、ポリテトラフルオロエチレン) の粉末を 10 重量%となるように加えて、圧粉成形し負極を製造した。

作製した負極を、対極（リチウム）、参照極（リチウム）と組み合わせ、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンを体積比で1：1とした混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を1モル/lで溶解したものを電解液として用い、性能を評価した。

その結果、初期容量は $357\text{Ah/kg}$ と高く、サイクル安定性も優れていた。このときの充放電条件は、 $1.6\text{mA/cm}^2$ と大変厳しい条件であったにもかかわらず、図11に示すように安定した充放電曲線を示した。

また、充放電サイクルと放電容量の関係を、図12に示す。多少の劣化がみられるが、これは対極と電解液との副反応が主原因と考えられる（電解液より副反応生成物を検出した）。

以上のように、ポリパラフェニレンを出発原料として熱処理して得られた炭素系材料は、リチウム電池用負極として高容量で高電流密度でもサイクル安定性に優れたものであった。

## 比較例2

炭素系材料として、市販のリチウム電池用カーボンを負極に用いた以外は、実施例3と同様に電池を作製し、性能を評価した。

結果を図13に示す。図13からも分かるように、初期容量は $173\text{Ah/kg}$ と低く、サイクル性能も3サイクルで初期容量が50%以下に低下してしまい、安定性が悪かった。

## 実施例4～6、比較例3

出発原料としてポリパラフェニレンを用い、昇温速度をコントロールせずに熱処理温度をそれぞれ変更する以外は、実施例3と同様にして炭素系材料を得、実施例1と同様にして電池を作製し、その性能を評価した。結果を表1に示す。

表1から明らかなように、昇温速度をコントロールせずに本発明の温

度範囲で焼成した実施例 4～6 は、昇温速度をコントロールした実施例 3 に比べてやや性能が落ちる。一方、熱処理温度が本発明の範囲を超えて高い比較例 3 では、特に初期容量が低い。

表 1

	熱処理 温度 (℃)	評 価 結 果				
		初 期 容 量 (Ah/kg)			サイクル性 (%)	
		to 0.5V vs Li	to 1.0V vs Li	to 2.0V vs Li	2nd vs 1st	3rd vs 1st
実施例 4	1,000	55	102	137	98	95
実施例 5	1,300	61	110	141	92	89
実施例 6	1,400	54	95	117	103	103
比較例 3	1,950	32	50	64	104	105

#### 比較例 4～11

出発原料として、ピッチ、ナイロン、あるいはフェノール樹脂（ノボラックまたはレゾール）を用い、昇温速度をコントロールせずに、表 2 の熱処理温度で焼成した以外は、実施例 3 と同様にして炭素系材料を得、実施例 3 と同様にして電池を作製し、その性能を評価した。結果を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、昇温速度をコントロールせずに焼成したポリパラフェニレン（実施例 4）の方が、出発原料として、ピッチ、ナイロン、あるいはフェノール樹脂を用い、昇温速度をコントロールせずに焼成した炭素系材料よりも優位性があることが分かる。

表 2

比較例No. (原料)	熱処理 温度 (℃)	評 価 結 果				
		初期容量 (Ah/kg)			サイクル性 (%)	
		0.5V vs Li	1.0V vs Li	2.0V vs Li	2nd vs 1st	3rd vs 1st
比較例 4 (ピッチ)	2,400	16	57	79	68	64
比較例 5 (ナイロン)	1,000	0	9	23	(50)	(0)
比較例 6 (ノボラック 架橋剤無添加)	1,000	0	5.5	26	(50)	(0)
比較例 7 (ノボラック 架橋剤添加)	1,000	0	15	84	23	0
比較例 8 (ノボラック ハイオルソ、架橋剤無 添加)	1,000	27	71	158	85	45
比較例 9 (ノボラック ハイオルソ、架橋剤添 加)	1,000	12	52	98	35	15
比較例 10 (レゾール 架橋剤無添加)	1,000	33	83	172	74	71
比較例 11 (レゾール 架橋剤添加)	1,000	23	65	153	86	71

## 実施例 7

ポリ（p-フェニレン）をアルゴン雰囲気中で室温から500℃まで500℃/時間の昇温速度で昇温し、500℃から700℃までは40℃/時間で昇温し、700℃に到達した時点で加熱を中止し室温まで冷却して炭素系材料を得た。

得られた炭素系材料のX線回折パターンは図10と同様であり、また波長5,145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析の結果を図14に、NMRの結果を図15に示す。真密度は $2.07\text{ g/cm}^3$ 、水素/炭素（原子比）は0.199、抵抗率（導電度）は $10^{-1} \sim 10\ \Omega\text{ cm}$ であった。

この炭素系材料の粉末90重量%と、バインダーとしてポリエチレン粉末10重量%とを混合したのち、圧延ロールで約200μmに圧延し、80℃で真空乾燥しこれを5×6mmに切り出し、負極を製造した。

この負極の抵抗率は40Ωcmであった。

得られた負極を、プロピレンカーボネートとジエチレングリコールジメチルエーテルを体積比で1:1とした混合溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ を1モル/lの濃度で溶解したものを電解液とし、対極および参照極にLiを用いて図16に示す評価セルを組み立て、この評価セルを用い、放電終止電位3V、充電終止電位0V、充放電電流密度1.6mA/cm<sup>2</sup>の条件でサイクル安定性を測定した。結果を図17に示す。

なお、図16において、符号1は試料、符号2はセパレータ（ガラスマット）、符号3は対極（Liフォイル）、符号4はSUS板、符号5は電解液、符号6は参照極、符号7はバネ、符号8はOーリングである。

また、得られた負極の充放電特性を測定した結果を図18に示す。

なお、500～700℃の昇温の速度を12℃/時間から30℃/時間で、処理温度保持時間を0～5時間の間で処理されたサンプルの物性

と、ここで挙げた条件下で処理したサンプルの物性に大きな差異はみられなかった。

#### 実施例 8

出発原料にベンゼン／キシレン（モル比）＝2：1の割合で重合したものを用いた以外は、実施例 7 と同様にして炭素系材料の粉末を得た。

この粉末の真密度は  $2.09 \text{ g/cm}^3$ 、水素／炭素（H／C）原子比は 0.18 であった。また、その X 線回折パターンには特定な回折ピークはなく、波長  $5.145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  のピークが短波長側にシフトしており、 $2,700 \text{ cm}^{-1}$  付近に明瞭なピークを示さなかった。

この粉末を用いて、実施例 7 と同様に負極を製造して評価セルを組立て、サイクル安定性を評価した。この電極の抵抗率は  $20 \Omega \text{ cm}$  であった。結果を図 19 に示す。

#### 実施例 9

出発原料に、ベンゼン／キシレン（モル比）＝1：1の割合で重合したものを用いた以外は、実施例 7 と同様にして炭素系材料の粉末を得た。

この粉末の真密度は  $2.09 \text{ g/cm}^3$ 、水素／炭素（H／C）原子比は 0.178 であった。また、その X 線回折パターンには特定な回折ピークはなく、波長  $5.145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  のピークが短波長側にシフトしており、 $2,700 \text{ cm}^{-1}$  付近に明瞭なピークを示さなかった。

この粉末を用いて、実施例 7 と同様に負極を製造して評価セルを組立



て、サイクル安定性を評価した。この電極の抵抗率は  $15 \Omega \text{ cm}$  であった。結果を図 20 に示す。

#### 比較例 12

炭素ピッチをチッ素ガス気流下で  $2,300^\circ\text{C}$  で 2 時間保持した以外は、実施例 7 と同様にして炭素系材料の粉末を得た。得られた粉末の X 線回折パターンを図 21 に、波長  $5,145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析の結果を図 22 に示す。水素/炭素 ( $\text{H/C}$ ) 原子比を測定したところ水素原子は検出限界以下、真密度は  $2.18 \text{ g/cm}^3$  であった。

この粉末を用いて、実施例 7 と同様に負極を製造して評価セルを組立て、サイクル安定性を評価した。この電極の抵抗率は  $6 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  であった。結果を図 23 に示す。

図 17～21 および図 23 の比較から明らかなように、本発明の炭素系材料を負極に用いると、高容量で、かつサイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電においても安定していた。

#### 実施例 10

ベンゼン/キシレン (モル比) = 1 : 1 の割合で重合したもの (PBX) をアルゴン雰囲気中で室温から  $160^\circ\text{C}$  まで 1 時間で昇温し、 $680^\circ\text{C}$  まで  $70^\circ\text{C/時間}$  の割合で昇温し、 $680^\circ\text{C}$  に到達した時点で加熱を中止し炉冷した。この際、炭素系材料が室温になるまでアルゴンを流し続けた。

この炭素系材料の X 線回折パターンを図 24 に示す。明確な X 線回折ピークを示さず、グラファイト構造の発達は認められない。この炭素系材料の波長  $5,145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1,580 \text{ cm}^{-1}$  のピークが短波長側にシフトしており、 $2,700 \text{ cm}^{-1}$  付近に明瞭なピークを示さず、縮合 6 員環

の結晶子の大きさは25 Å以下であった。また、NMRで解析を行ったところ、図29に示すような縮合6員環に基づくピークと脂肪族炭素に基づくピークが検出された。

この炭素系材料の粉末にテフロンバインダーを20重量%加え、加圧成型し、5×6 mmに切り出し、電極を製造した。これを、充放電電流密度1.6 mA/cm<sup>2</sup>、充電終止電位+10 mV（対Li/Li）、放電終止電位+3 Vで充放電を繰り返した。この結果を図25に示す。

また、ポリパラフェニレンをAr気流下、700℃で熱処理して得られた、縮合6員環のみで、脂肪族炭素で結合されていない、図15に示す炭素と有機物の性質を併せ持った炭素系材料（縮合6員環の結晶子の大きさは25 Å以下）を同様にして電極とし、サイクル安定性を評価した結果を図25に示す。脂肪族炭素で結合しているもののほうが、若干性能がよい。

#### 実施例11

実施例3と同様にして炭素系材料の粉末を得た。この粉末80重量%に対し、結着剤としてポリエチレン粉末10重量%、導電フィラーとして気相成長法炭素繊維〔昭和電工（株）製、黒鉛化処理品〕10重量%を混合したのち、圧延ロールで約200 μmに圧延し、80℃で真空乾燥した後、これを5×6 mmに切り出した。この電極の抵抗率は0.5 Ω cmであった。この電極を用い、図16に示す評価セルで、10 mA/cm<sup>2</sup>で充電後、10 mA/cm<sup>2</sup>で放電し、電位と充放電時間との関係を調べた。結果を図26に示す。また、導電フィラーを添加しないで、電極粉末89重量%、結着剤11重量%とした以外は、上記と同様にして評価した結果もあわせて図26に示した。図26より、導電フィラーを添加したもののほうが急速充電に優れることが分かる。

#### 実施例12

ベンゼン／キシレン（モル比）＝１：１の割合で重合した樹脂（PBX）をアルゴン雰囲気中で室温から３５０℃まで１時間で昇温し、６５０℃まで６時間で昇温し、６５０℃に到達した時点で加熱を中止し炉冷した。この際、炭素系材料が室温になるまでアルゴンを流し続けた。

この炭素系材料のX線回折パターンを図２７に示す。明確なX線回折ピークを示さず、アモルファス構造である。図２８にこの炭素系材料の波長５，１４５Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析の結果を示す。２，７００ $\text{cm}^{-1}$ 付近に明瞭なピークを示さず、グラファイト構造は発達していない。図２９にNMRスペクトルを示す。

芳香族の縮環に由来するピーク（１２０～１３０ppm付近）と脂肪族炭素に由来するピーク（１０ppm付近）が観察される。原子比を測定したところ、水素／炭素（H／C）＝０．２２であった。この炭素系材料の粉末にポリエチレンバインダーを２０重量％加え、加圧成型し、正極を製造した。この正極を用い、Liを負極とし、電解液をプロピレンカーボネートとジエチレングリコールジメチルエーテルを体積比で１：１の混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を１モル／ℓの濃度で溶解したものとし、性能を評価した。サイクル安定性は、充放電電流密度１．６ $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、放電終止電位＋１０ $\text{mV}$ 、充電終止電位＋３ $\text{V}$ で充放電を繰り返し調べた。この結果を図３０に示す。

### 実施例１３

実施例７で得られた炭素系材料の粉末を実施例１２と同様にして、性能を評価した。サイクル安定性を図３１に示す。

### 産業上の利用可能性

本発明の炭素系材料を電極材料としてを用いることにより、高容量で充放電におけるサイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電に耐

え得る非水系の二次電池が得られる。また、本発明の炭素系材料は、電極材料のほか、半導体、キャパシター、活性炭用などの材料としても有用である。

また、本発明の炭素系材料の製造方法は、従来の製造方法が 2,000℃以上の高温で処理しなければならなかったのに比べ、低温で行うことができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 有機高分子化合物を不活性ガス雰囲気下、500～1,500℃で熱処理して得られる、炭素物質と有機物質の性質を併せ持つことを特徴とする炭素系材料。

2. 有機高分子化合物がノンヘテロサイクリックポリマーである請求の範囲第1項記載の炭素系材料。

3. ノンヘテロサイクリックポリマーがポリパラフェニレンである請求の範囲第1項記載の炭素系材料。

4. 下記①～⑥の条件を満たすことを特徴とする炭素系材料。

①真密度が1.3～2.1 g/cm<sup>3</sup>。

②水素／炭素（H／C）原子比が0.05～0.6。

③X線広角回折法により特定の回折ピークを示さないアモルファス構造を有する。

④波長5,145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1,350 cm<sup>-1</sup>および1,600 cm<sup>-1</sup>付近にピークを示し、かつ2,700 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭なピークを示さない。

⑤NMR分析において、芳香族の縮環由来の120～130 ppm付近にピークを示す。

⑥導電性を有し、室温での抵抗率が10<sup>-3</sup>～10<sup>4</sup> Ω・cmである。

5. 有機高分子化合物を不活性ガス雰囲気下、500～1,500℃で熱処理することを特徴とする、炭素物質と有機物質の性質を併せ持つ炭素系材料の製造方法。

6. 有機高分子化合物の炭化温度付近の温度で熱処理する請求の範囲第5項記載の炭素系材料の製造方法。

7. 500℃からの昇温速度を6℃／時間～300℃／時間の範囲内と

する請求の範囲第5項または第6項記載の炭素系材料の製造方法。

8. 有機高分子化合物がノンヘテロサイクリックポリマーである請求の範囲第5～7項いずれか1項に記載の炭素系材料の製造方法。

9. ノンヘテロサイクリックポリマーがポリパラフェニレンである請求の範囲第8項記載の炭素系材料の製造方法。

図 1

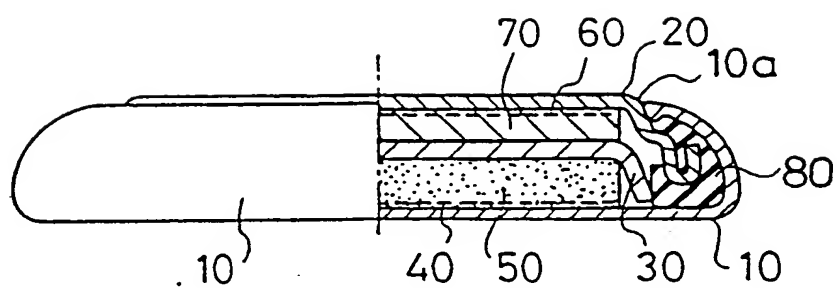


図 2

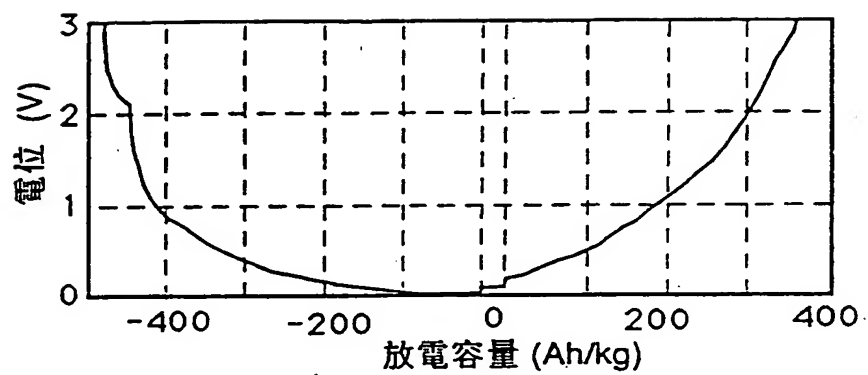


図 3

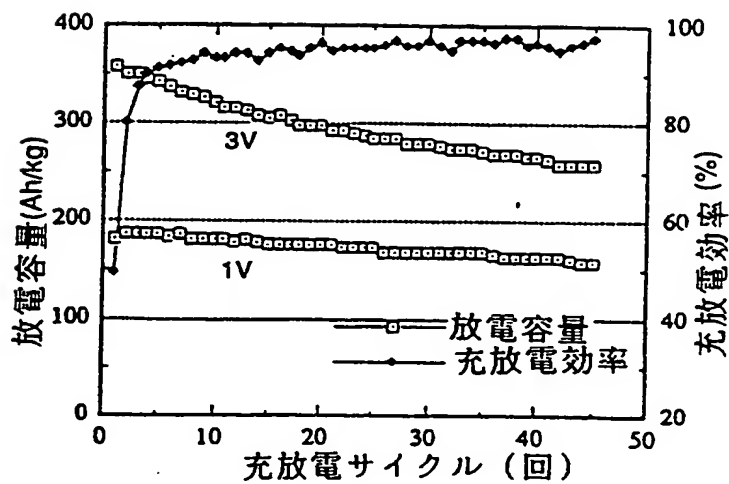




図 4

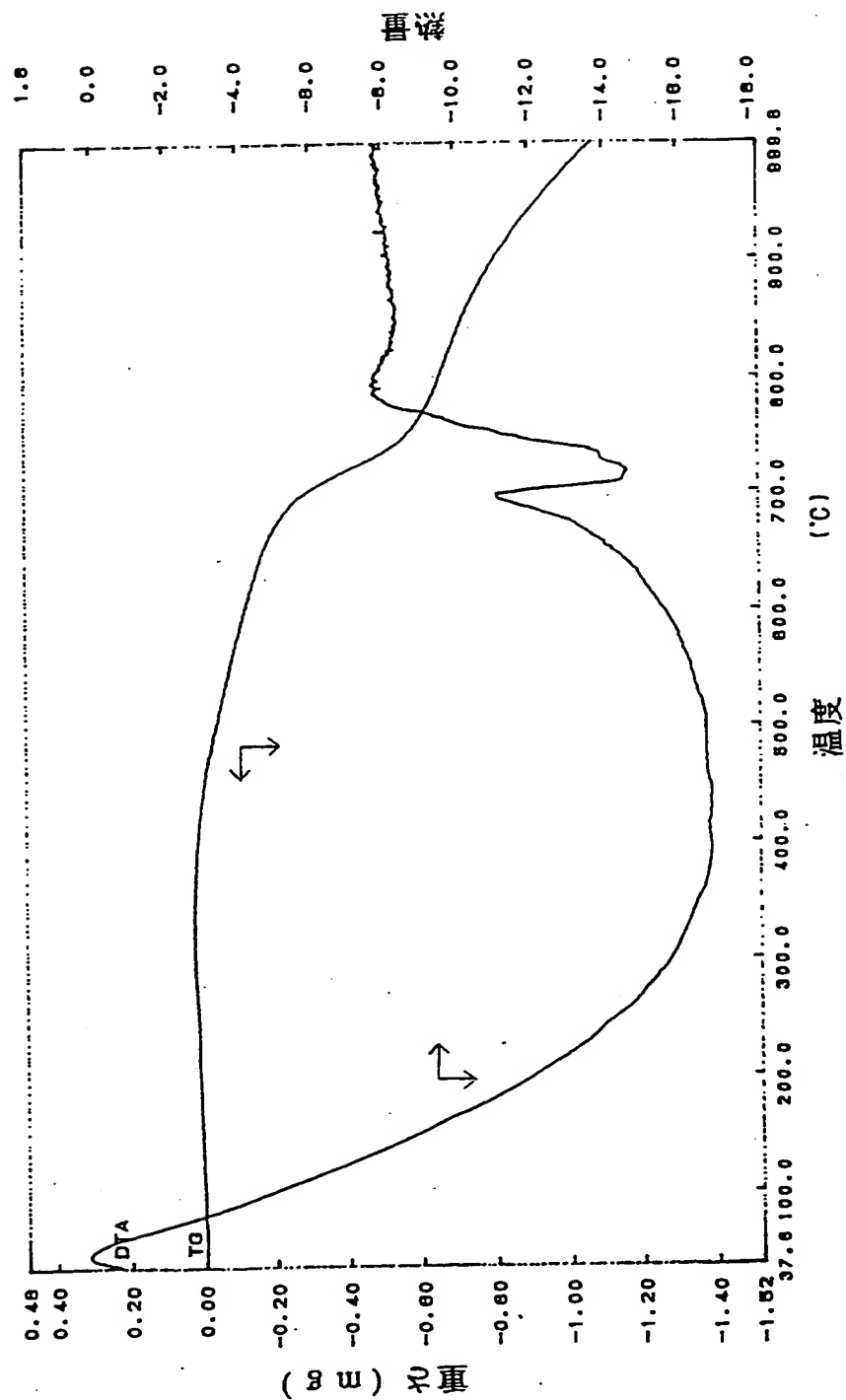


図 5

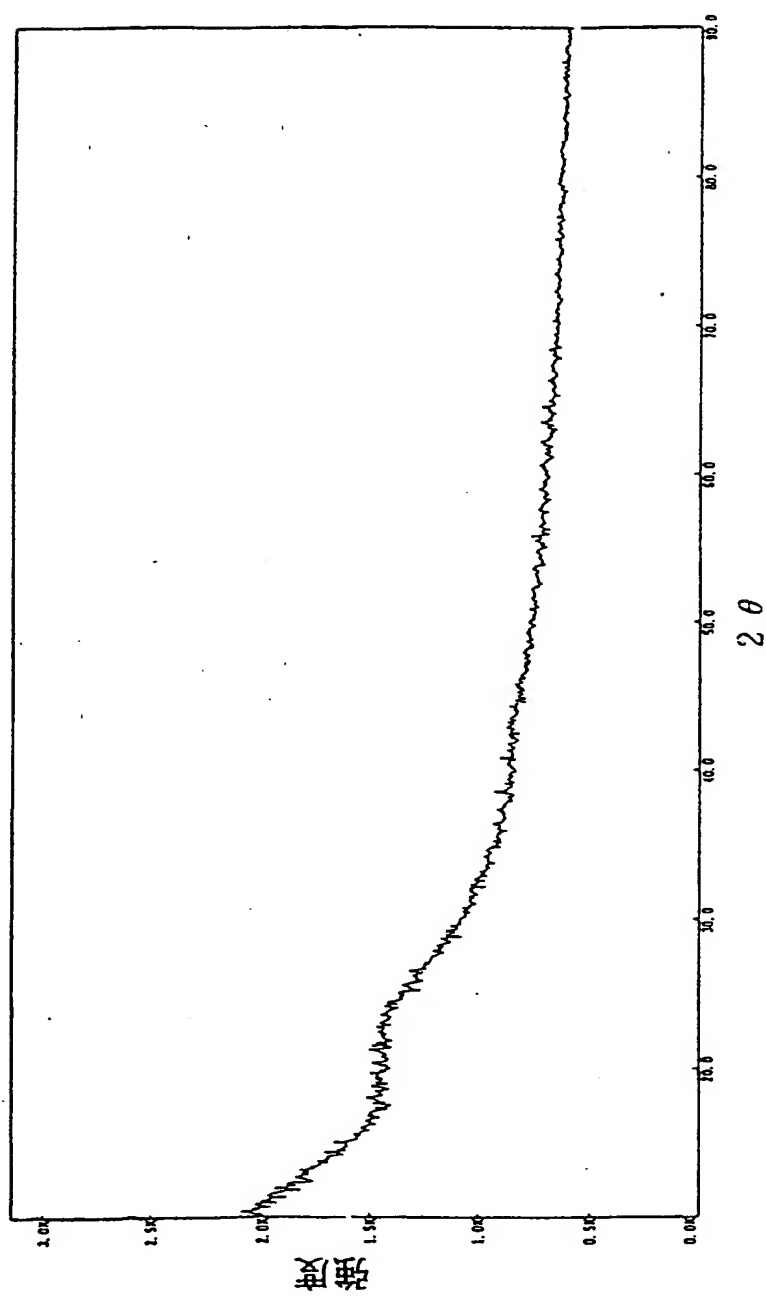


図 6

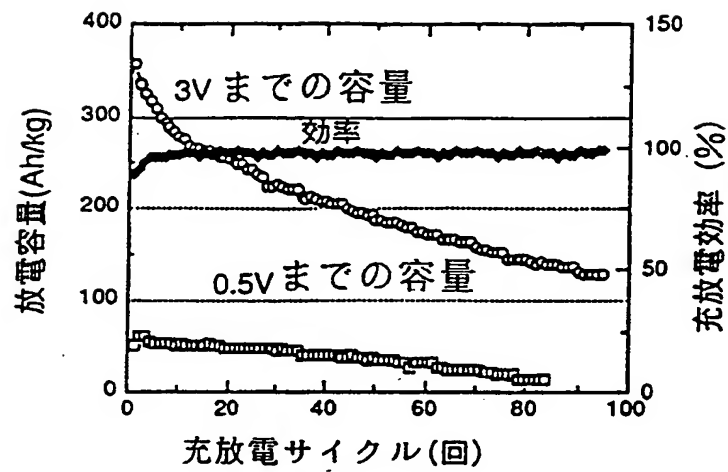


図 7

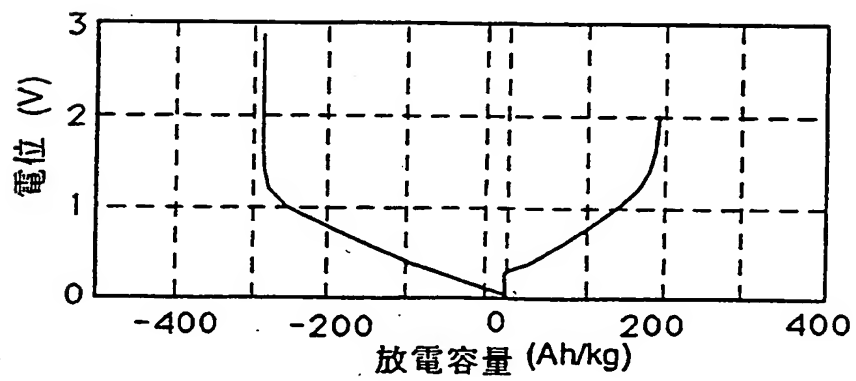


図 8

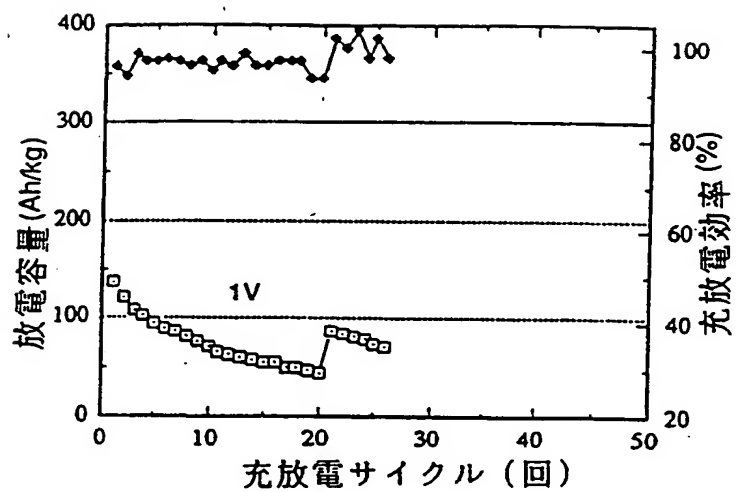


図 9

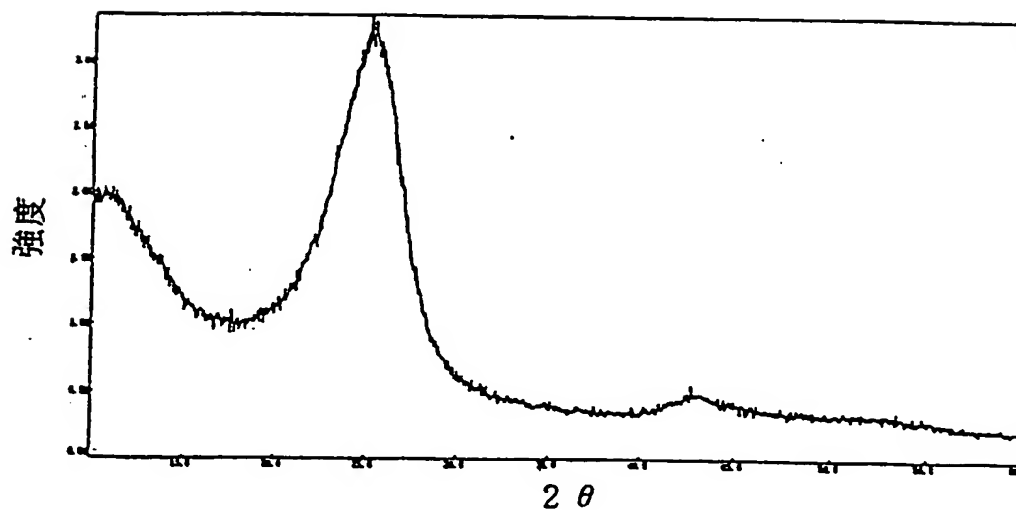


図 10

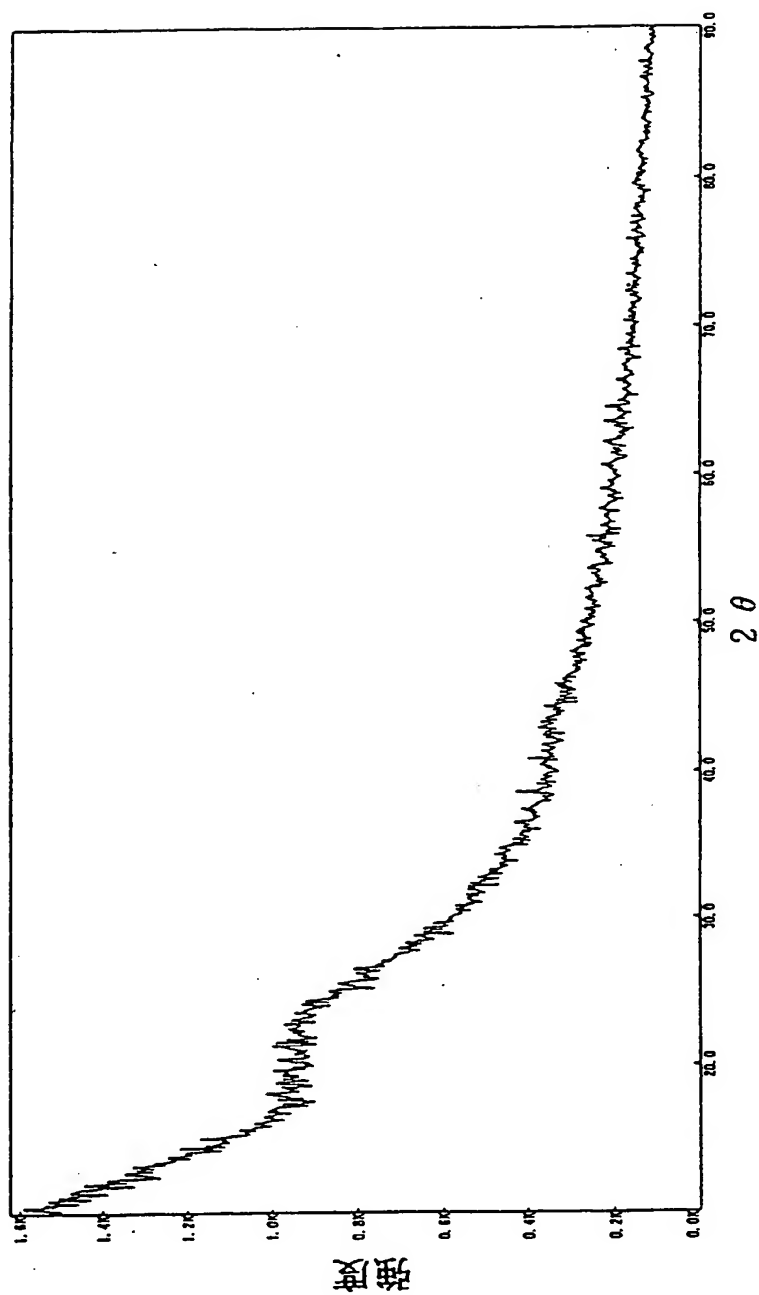


図 1 1

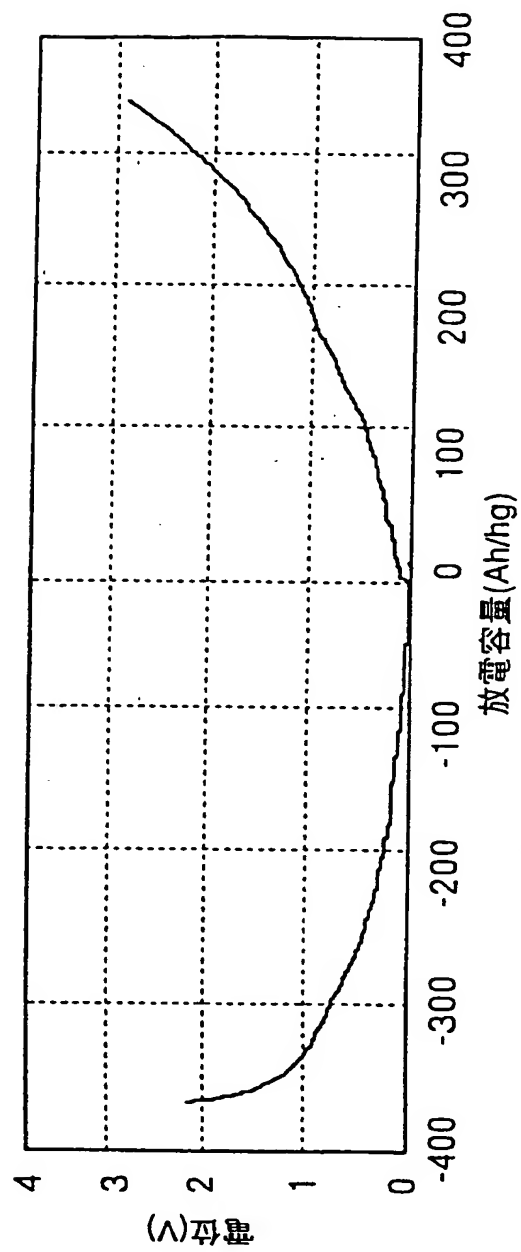


図 1 2

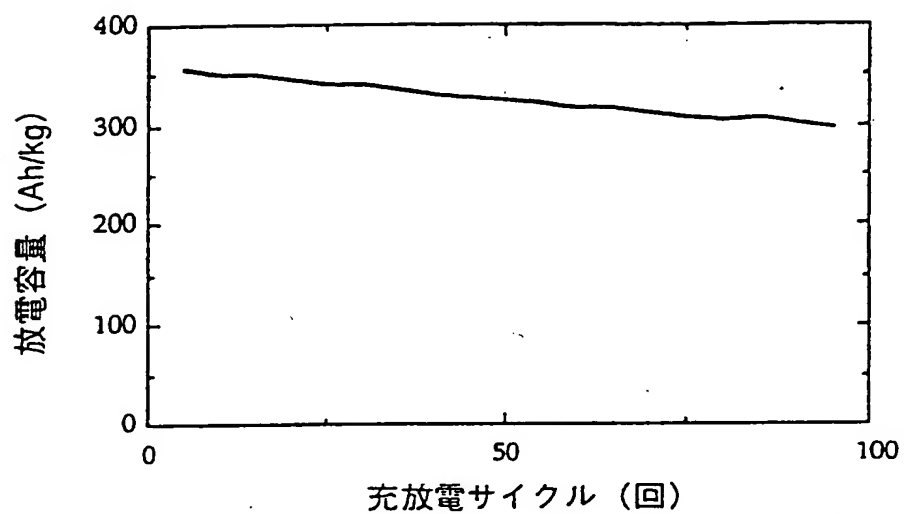


図 1 3

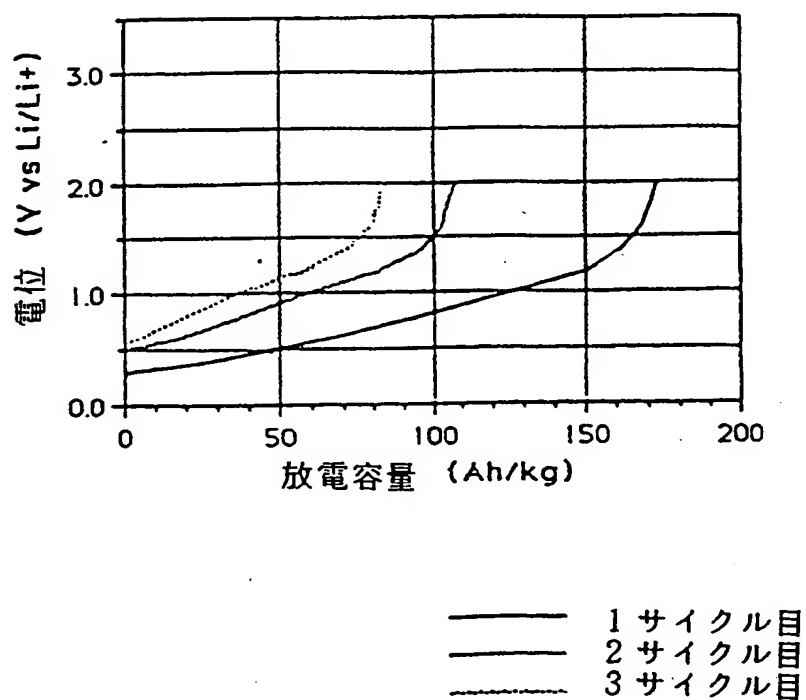


図 1 4

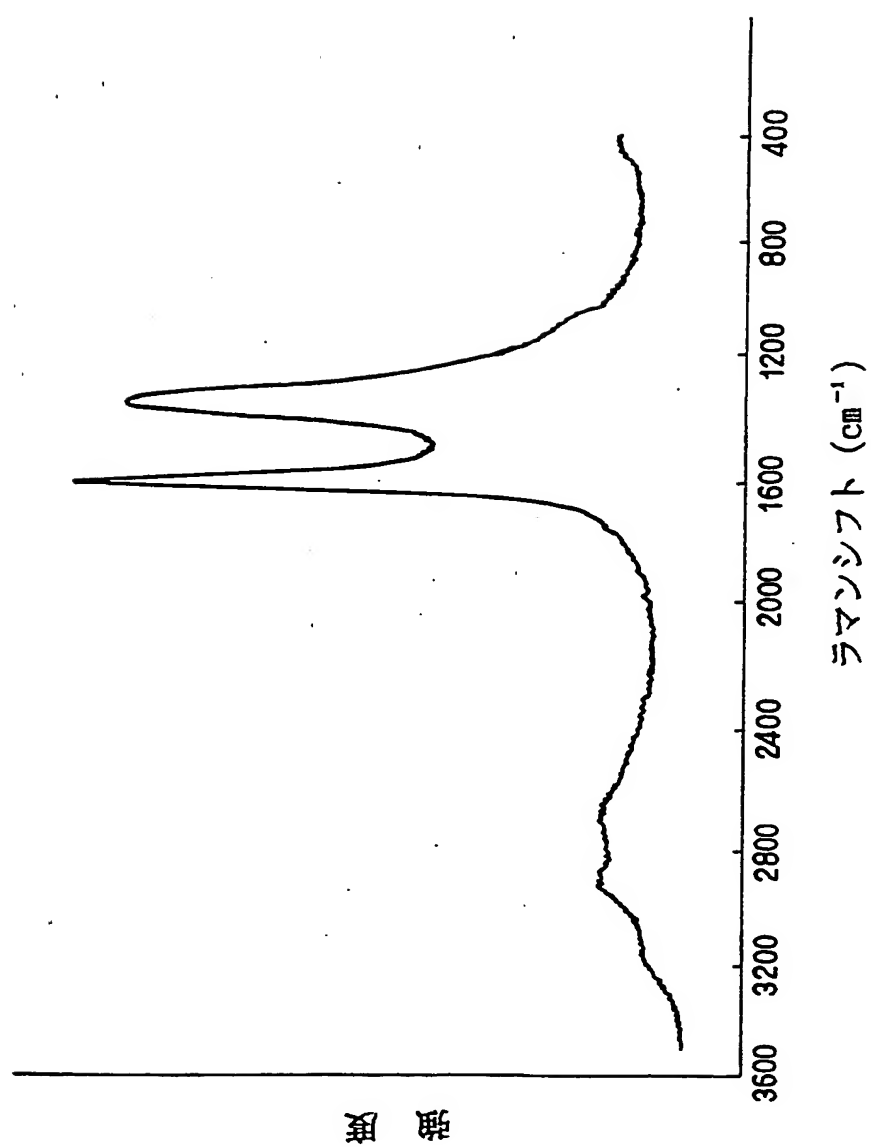




図 1 5

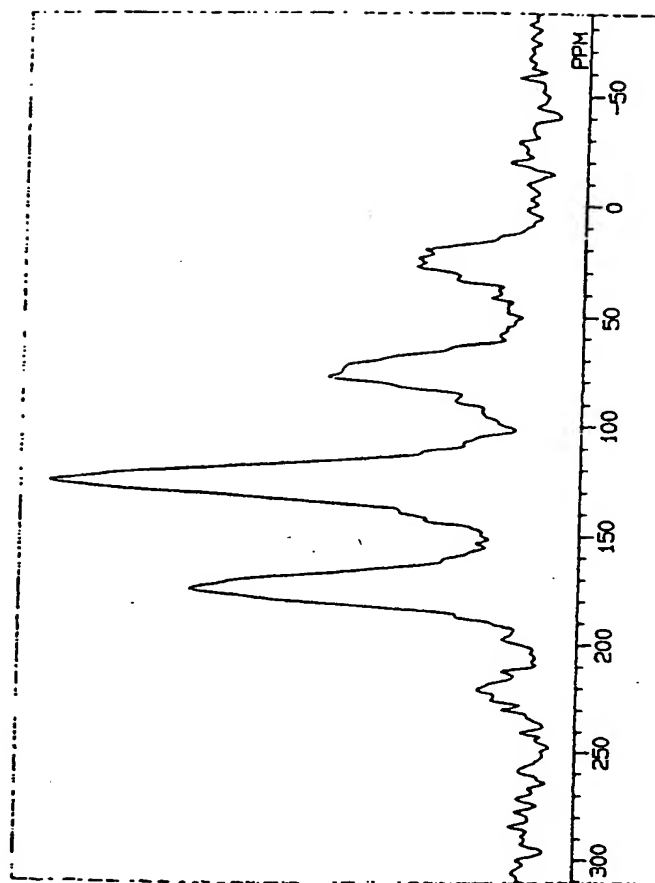


図 1 6

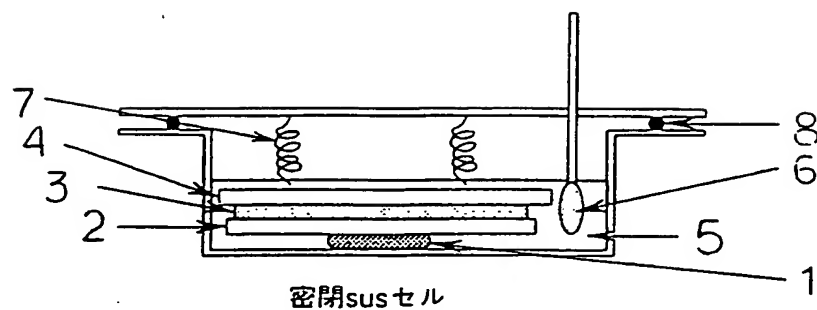


図 1 7

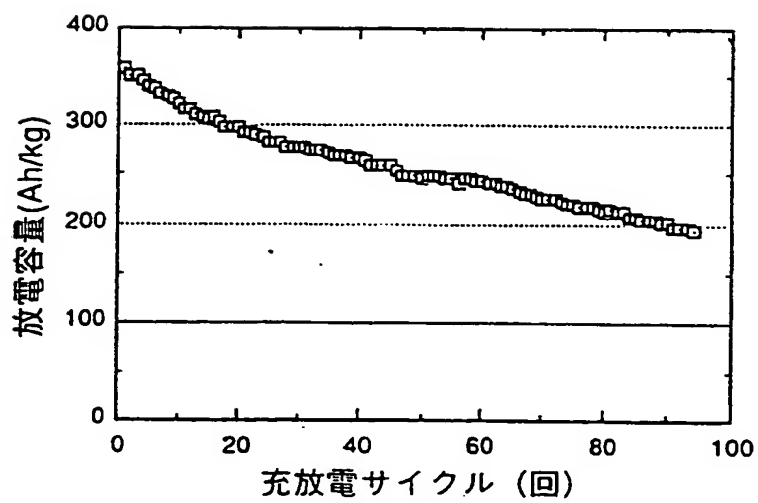


図 18

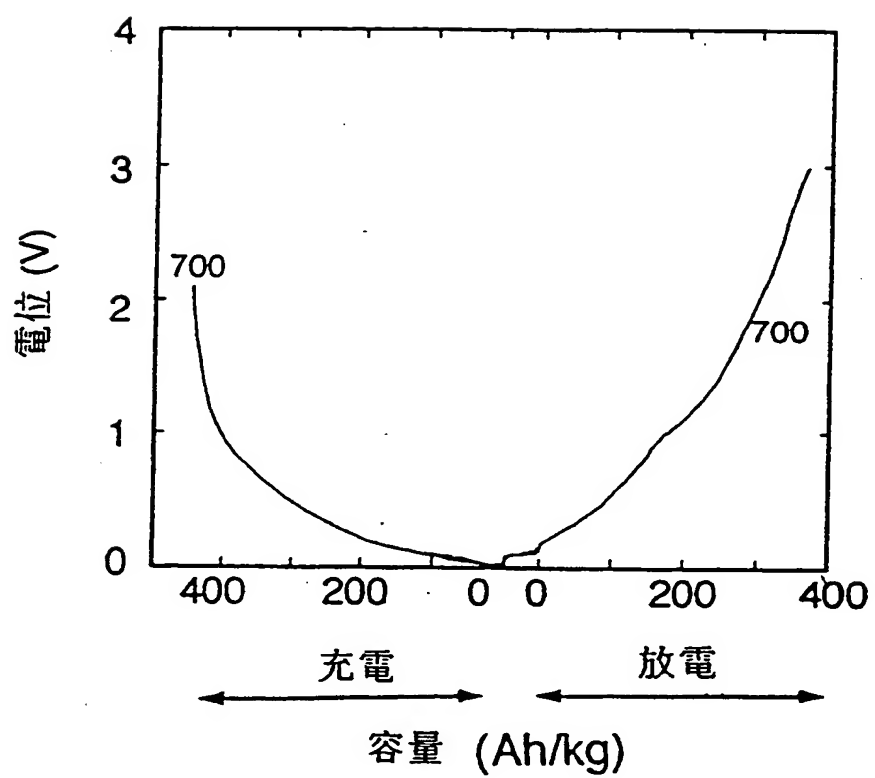


図 1 9

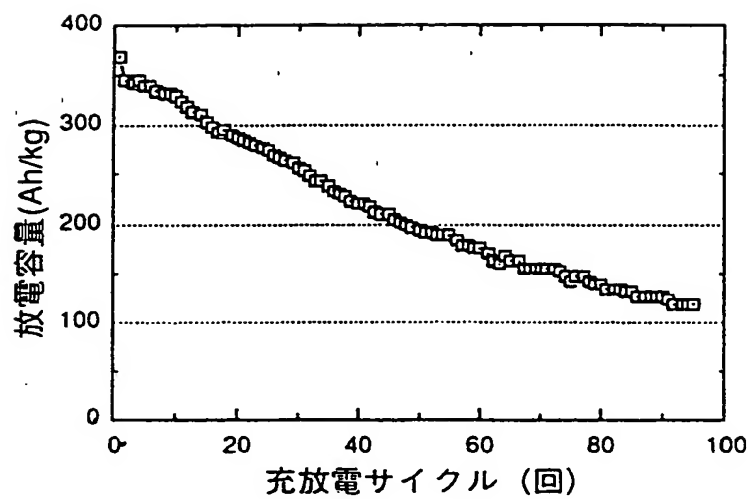


図 2 0

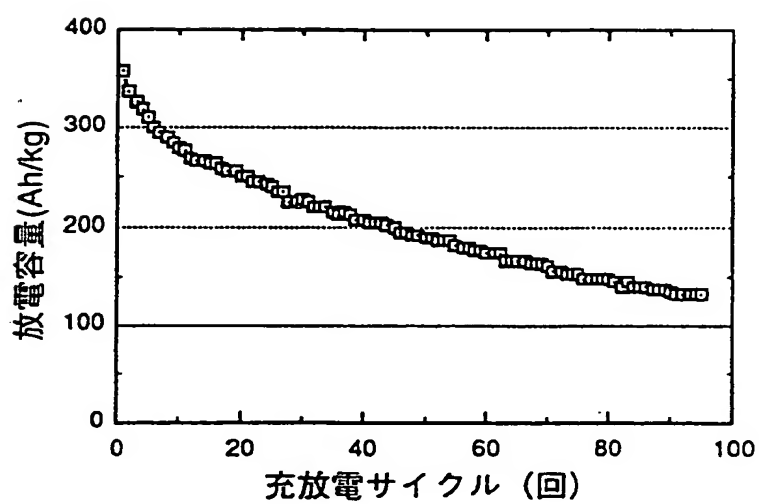


図 2 1

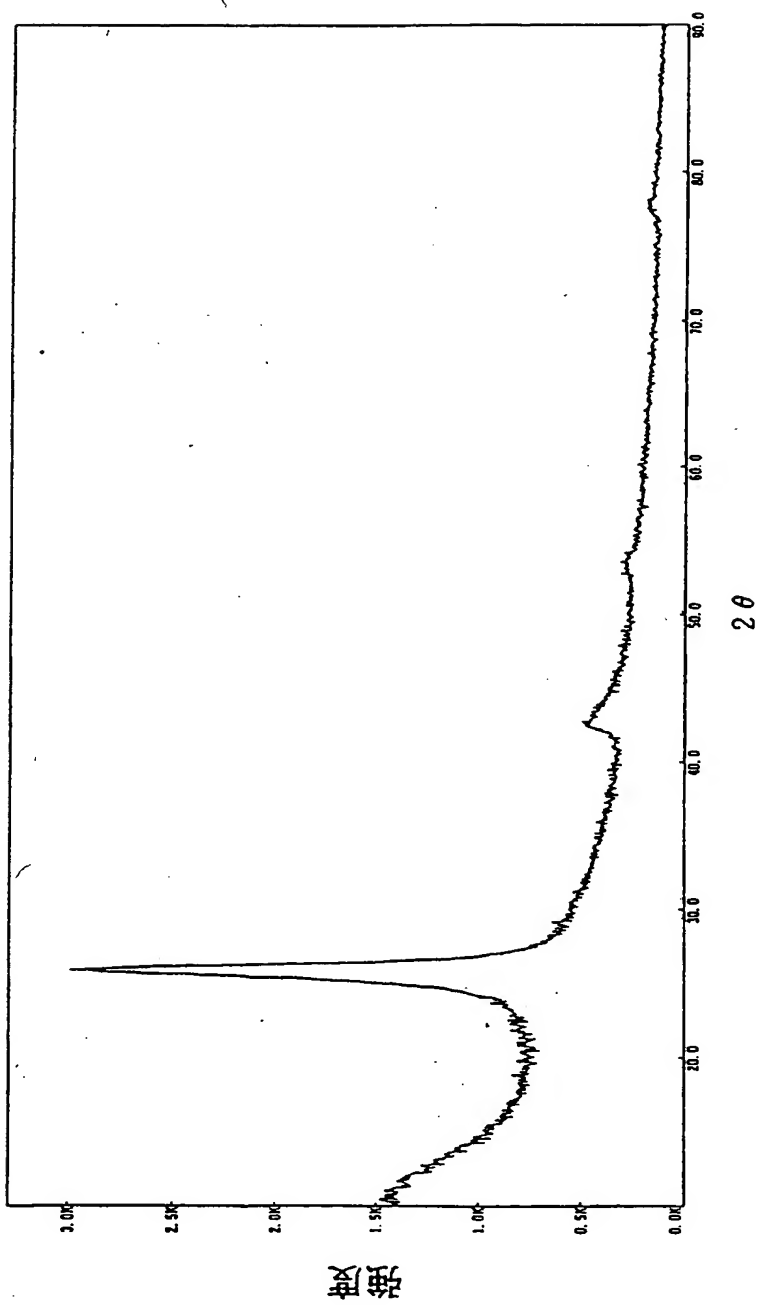


図 2 2

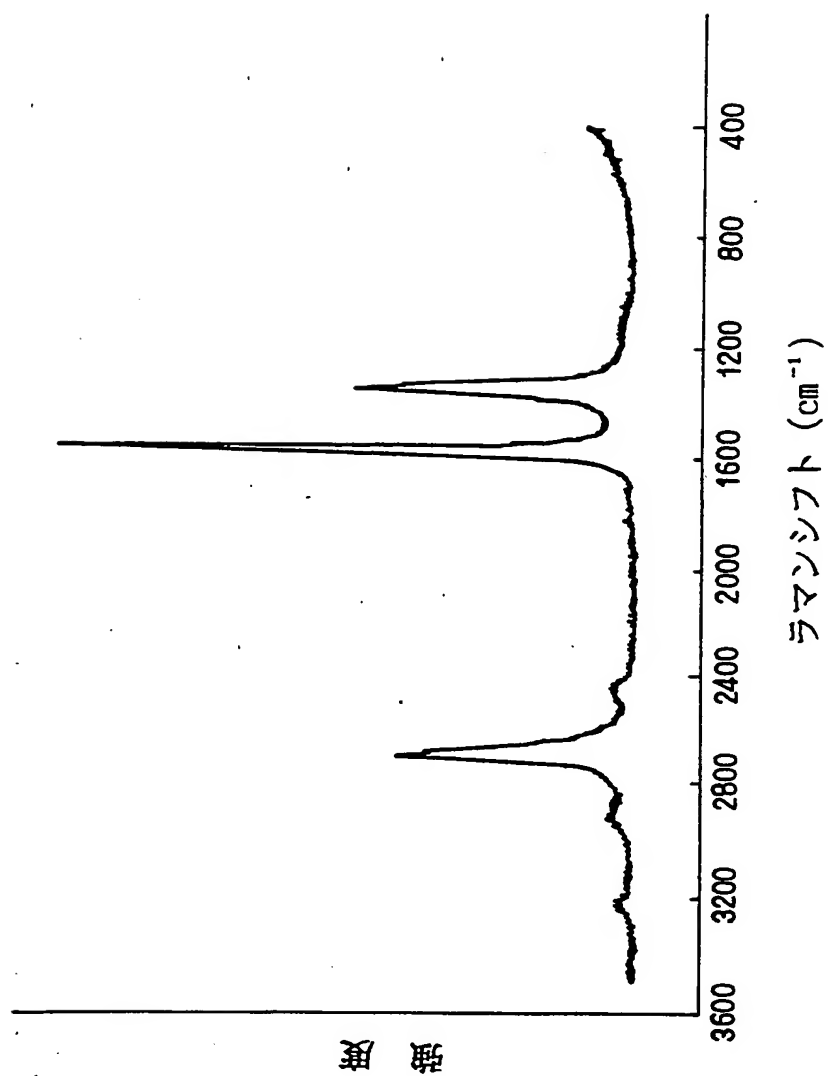


図 2 3

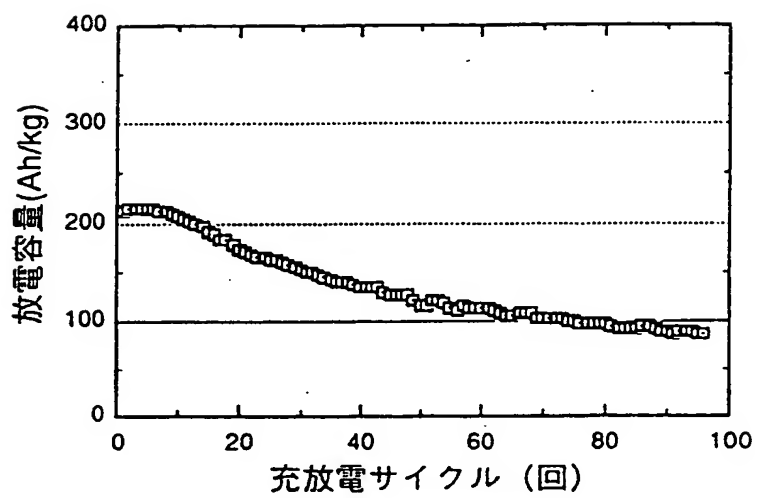


図 2 4

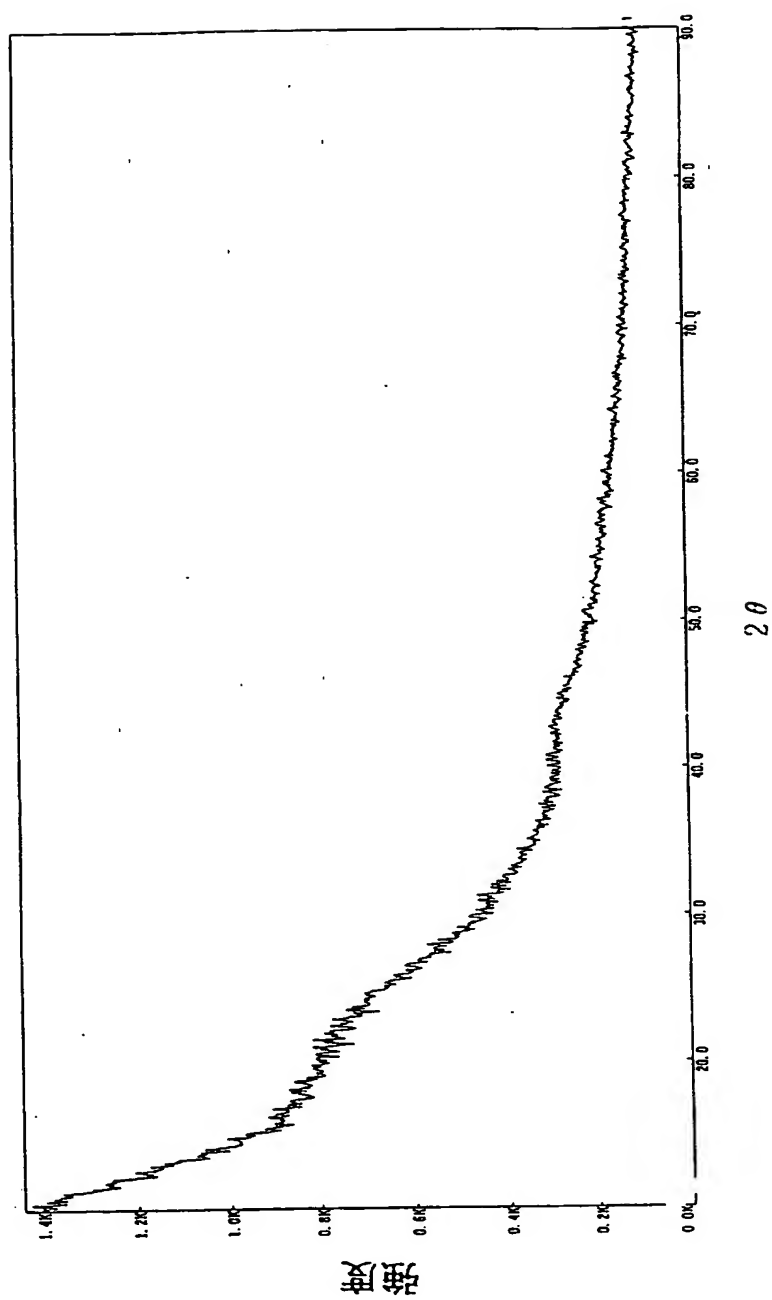




図 2 5

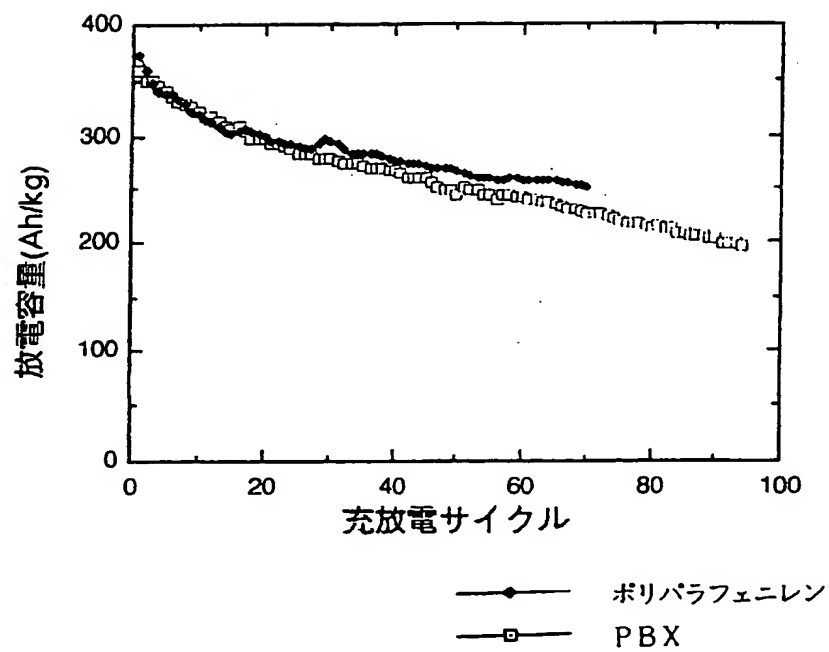


図 2 6

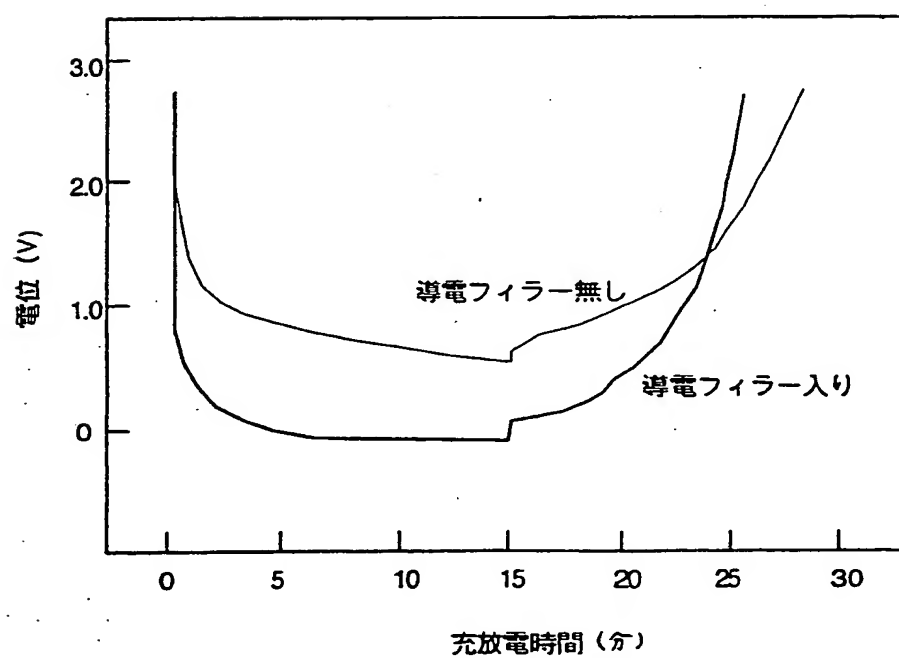


図 27

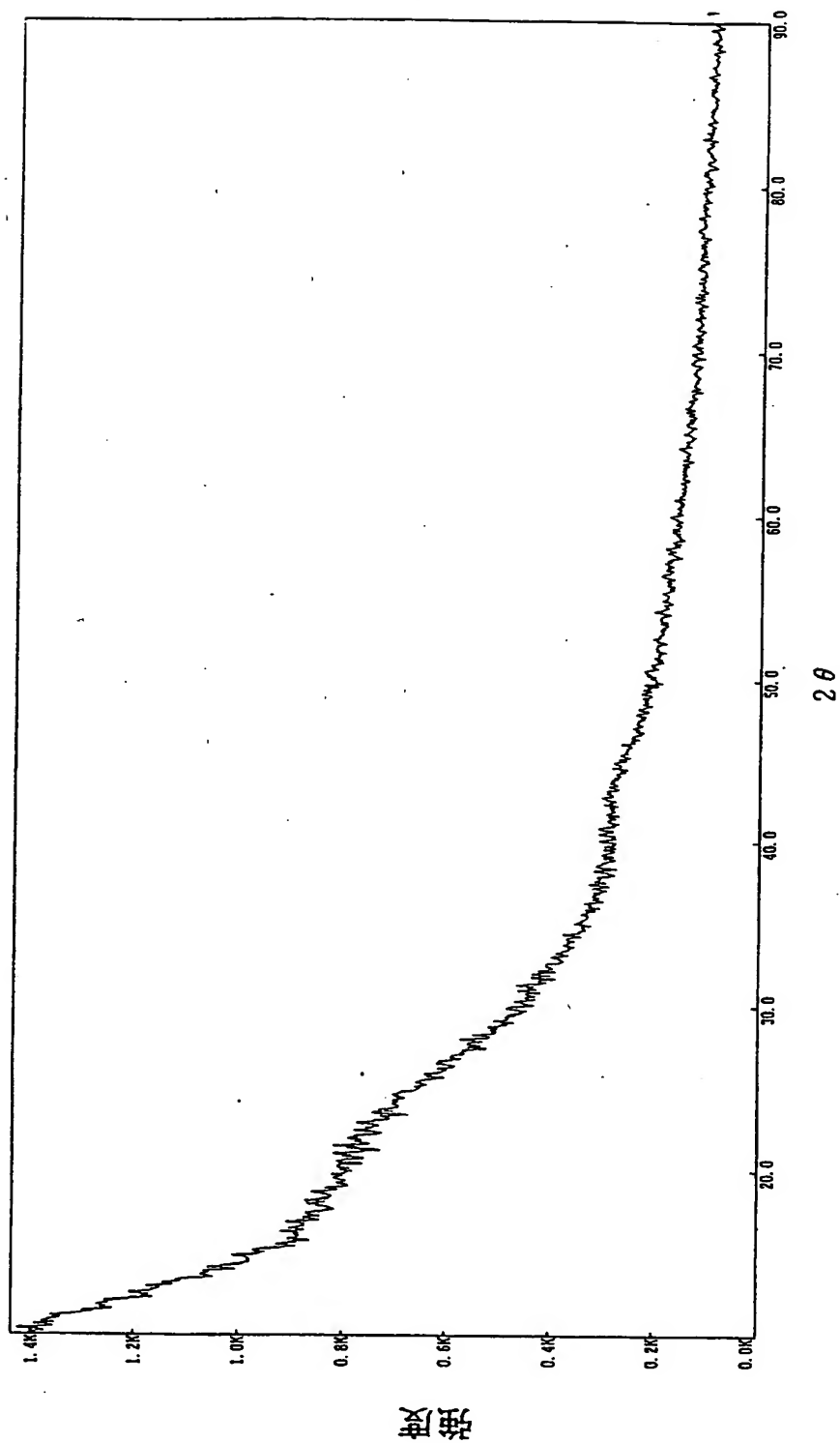


図 28

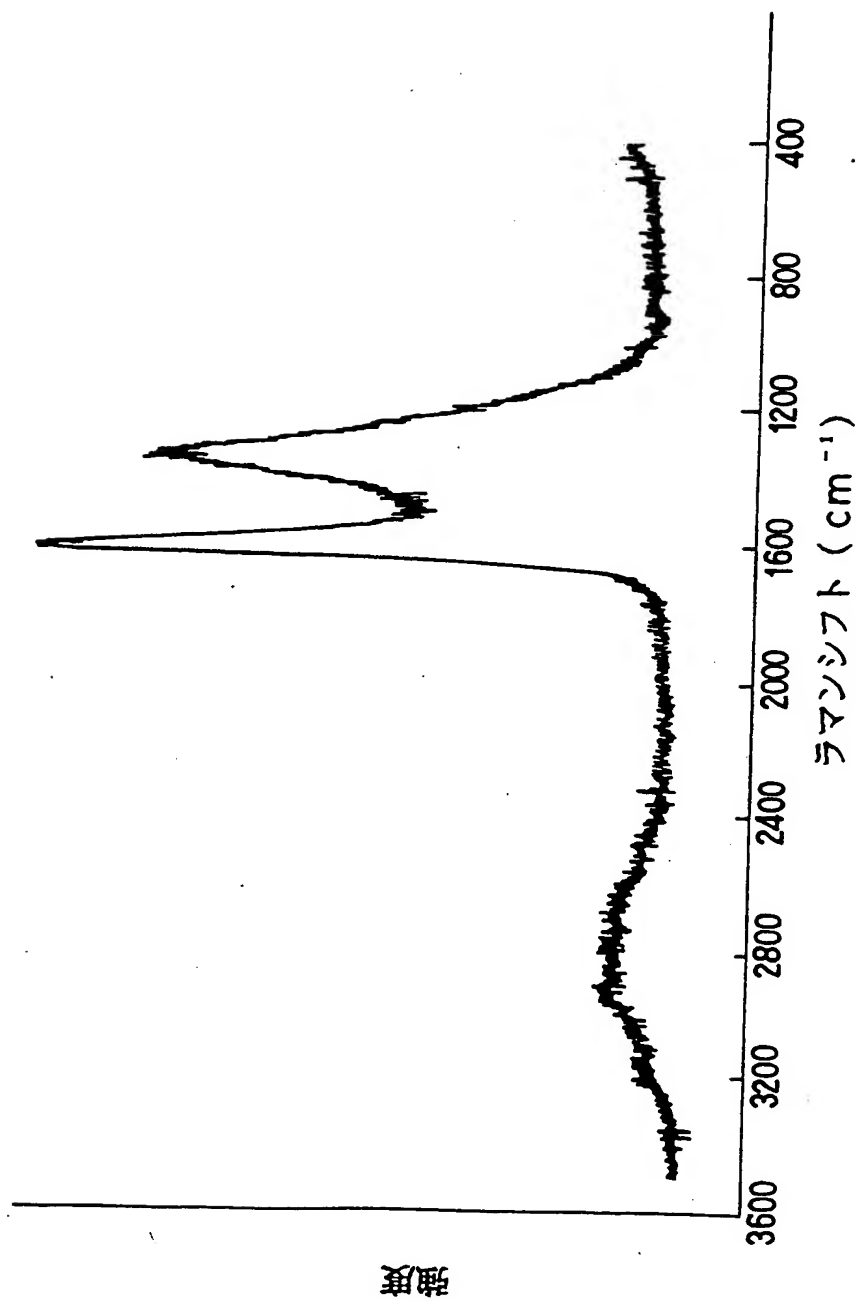


図 29

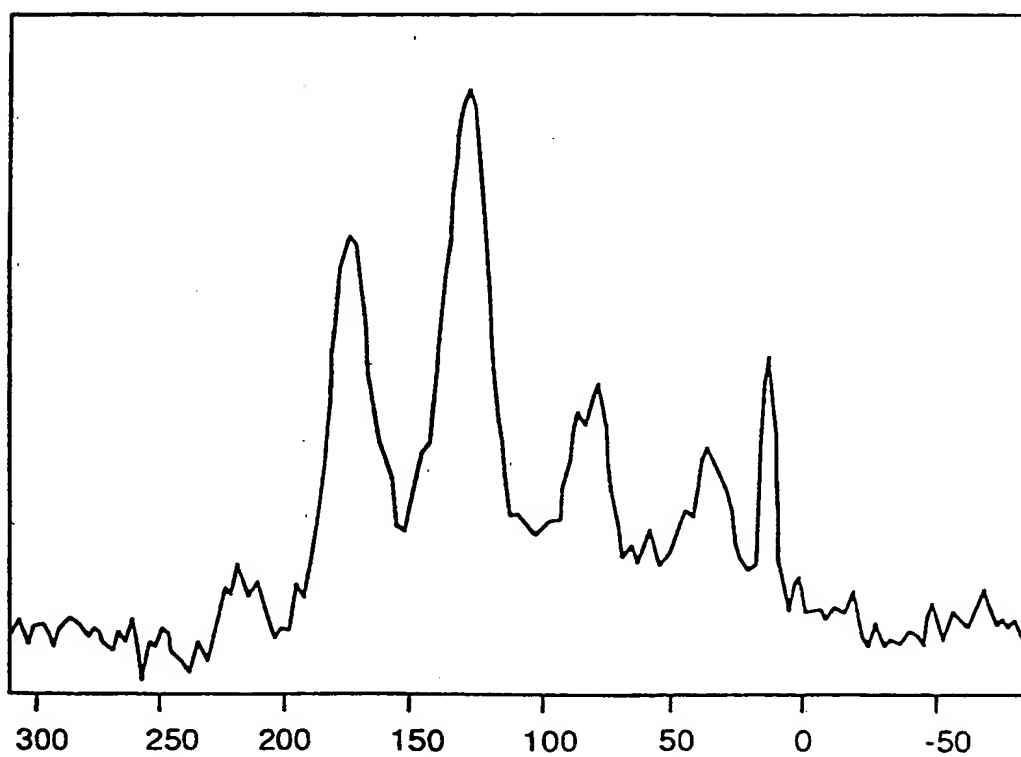


図 3 0

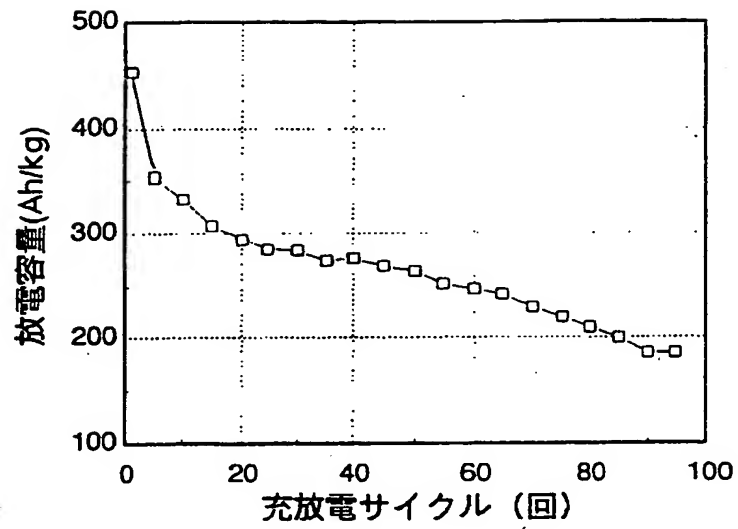
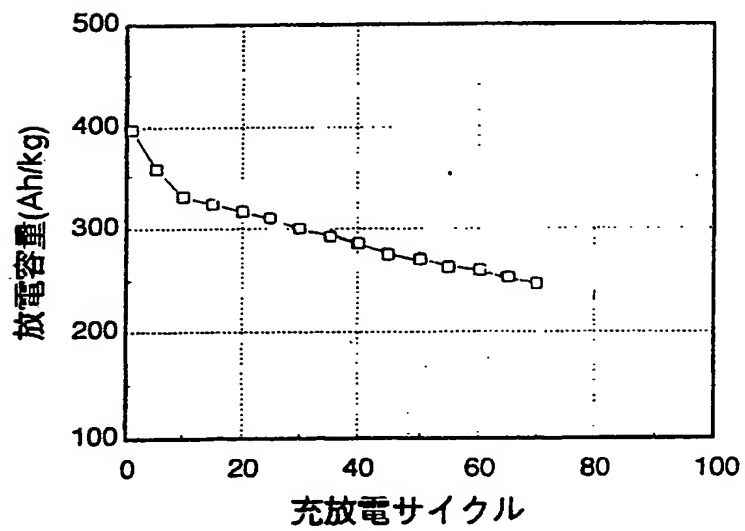


図 3 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP92/01475

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> H01M4/58, C01B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> H01M4/58, C01B31/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1992

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 58-93176 (Toray Industries, Inc.), June 2, 1983 (02. 06. 83), Line 15, upper right column to line 12, lower left column, page 2 (Family: none)	1, 4-6
X	JP, A, 61-277164 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), December 8, 1986 (08. 12. 86), Line 13, upper right column to line 9, lower left column, page 2 (Family: none)	1-3, 5-6, 8-9
Y	JP, A, 61-163562 (Bridgestone Corp.), July 24, 1986 (24. 07. 86), Line 6, lower left column, page 2 to line 2, upper right column, page 3 (Family: none)	4-6
A	JP, A, 58-209864 (Kanebo Co., Ltd.), December 6, 1983 (06. 12. 83), (Family: none)	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 26, 1993 (26. 01. 93)

Date of mailing of the international search report

February 16, 1993 (16. 02. 93)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/58, C01B31/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/58, C01B31/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1992年

日本国公開実用新案公報 1971-1992年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 58-93176 (東レ株式会社) 2. 6月. 1983 (02. 06. 83) 第2頁右上欄第15行 - 左下欄第12行 (ファミリーなし)	1, 4-6
X	JP, A, 61-277164 (住友化学工業株式会社) 8. 12月. 1986 (08. 12. 86) 第2頁右上欄第13行 - 左下欄第9行 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-9
Y	JP, A, 61-163562 (株式会社 ブリヂストン)	4-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

26. 01. 93

## 国際調査報告の発送日

16.02.93

## 名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

井 義 夫

4 K 8 9 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー★	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>24. 7月. 1986 (24. 07. 86) 第2頁左下欄第6行— 第3頁右上欄第2行 (ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 58-209864 (鐘紡株式会社) 6. 12月. 1983 (06. 12. 83) (ファミリーなし)</p>	4-6